
Masterarbeit

Frau B. Sc.
Susanne Bause

**Untersuchung und Optimierung
des Einsatzes von
Antimonelektroden bei der
schnellen Messung des
pH-Wertes von Ackerböden unter
Berücksichtigung interferierender
Matrixeffekte**

Mittweida, 2014

Masterarbeit

Untersuchung und Optimierung des Einsatzes von Antimonelektroden bei der schnellen Messung des pH-Wertes von Ackerböden unter Berücksichtigung interferierender Matrixeffekte

Autor:
**Frau B. Sc.
Susanne Bause**

Studiengang:
Molekularbiologie/Bioinformatik

Seminargruppe:
MO12w1-M

Erstprüfer:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Röbbbe Wünschiers

Zweitprüfer:
Diplom-Chemiker Manfred Decker

Einreichung:
Mittweida, 18.08.2014

Verteidigung/Bewertung:
Mittweida, 2014

Bibliographische Beschreibung:

Bause, Susanne: Untersuchung und Optimierung des Einsatzes von Antimonelektroden bei der schnellen Messung des pH-Wertes von Ackerböden unter Berücksichtigung interferierender Matrixeffekte. - 2014. - 14, 72, 30 S. Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Mathematik, Naturwissenschaften, Informatik, Masterarbeit, 2014

Englischer Titel

Examination and improvement of the application of antimony electrodes for the quick measurement of the pH of farmland with simultaneous consideration of interfering matrix effects

Kurzbeschreibung:

Zur Optimierung der schnellen Messung des pH-Wertes in Ackerböden wurden verschiedene Bodenproben angelehnt an das DIN-Verfahren mit der Antimonelektrode untersucht. Darüber hinaus wurde die Messzeit auf eine Minute verkürzt und das Volumen der Extraktionslösungen reduziert, um den späteren Chemikalieneinsatz auf dem Feld zu reduzieren. Zur Untersuchung interferierender Matrixeffekte wurden die elektrische Leitfähigkeit, das Redoxpotenzial sowie die Ionengehalte der einzelnen Bodenproben ermittelt. Verschiedene auftretende Effekte wurden mittels des Standard-additionsverfahrens näher charakterisiert und aufgeklärt.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich für das Interesse und die Unterstützung sowie die Betreuung seitens der Hochschule bei Professor Dr. rer. nat. habil. Röbbbe Wünschiers bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich auch ganz besonders bei meinem Betreuer Diplom-Chemiker Manfred Decker bedanken, welcher mir immer unterstützend zur Seite stand und mich an seinem Wissensschatz teilhaben ließ.

Professor Dr. rer. nat. Winfried Vonau möchte ich für die wertvollen Hinweise und konstruktiven Kommentare während der gesamten Masterarbeit danken.

Dem gesamten Team des Kurt-Schwabe-Instituts, insbesondere Petra Teichmann, gilt ein großer Dank für die Unterstützung und die fachlichen Ratschläge sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein großer Dank gilt nicht zuletzt Eric Zuchantke, meiner Familie und meinen Freunden für die guten Ratschläge und Unterstützungen. Danke, dass ihr immer für mich da seid!

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	XI
1 Einleitung.....	1
1.1 Bodenkunde	1
1.1.1 Einführung	1
1.1.2 Bodenartbestimmung.....	1
1.1.3 Der pH-Wert als Bodenparameter.....	3
1.1.4 Der Ionenaustausch.....	5
1.2 Analysemethoden.....	6
1.2.1 pH-Wert	6
1.2.1.1 Glaselektrode.....	8
1.2.1.2 Antimonelektrode	11
1.2.1.3 ISFET-pH-Sensor	13
1.2.2 Redoxmessung.....	14
1.2.3 Elektrische Leitfähigkeit	14
1.2.4 Ionenchromatographie	15
1.2.5 Atomabsorptionsspektroskopie	17
2 Zielstellung	19
3 Material	21
3.1 Chemikalien.....	21
3.2 Bodenproben.....	22
3.3 Elektroden	23
3.4 Verbrauchsmaterial	24
3.5 Geräte	24

4 Methoden	26
4.1 Kalibrierung	26
4.2 Bodenartbestimmung	27
4.2 DIN-Messung des pH-Wertes von Bodenproben	27
4.3 Messung des Redoxpotenzials	27
4.4 Standardadditionsverfahren.....	27
4.5 Leitfähigkeitsmessung	29
4.6 Ionenchromatographie.....	29
4.7 Mikrowellenaufschluss.....	29
4.8 Atomabsorptionsspektroskopie	30
5 Ergebnisse und Diskussion.....	31
5.1 Elektrodenkalibrierung	31
5.1.1 Messgenauigkeit und Langzeitstabilität.....	31
5.1.2 Auswirkung der Polierung auf die Steilheit der Antimonelektrode	33
5.1.3 hochaufgelöste Kalibrierung der Antimonelektrode	34
5.1.4 Untersuchung des Ansprechverhaltens der Elektroden auf Puffer- und Salzlösungen	36
5.2 Bodenprobenanalyse.....	38
5.2.1 Bestimmung und Einstufung der Böden.....	38
5.2.1 Analyse der Bodeneinhaltsstoffe.....	39
5.3 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen.....	43
5.3.1 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen des Ackerbodens 1	43
5.3.2 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen des Ackerbodens 2	47
5.3.3 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen des Ackerbodens 3	49
5.4 Variation des Volumens der Extraktionslösungen	51

5.4.1 Variation des Volumens der Extraktionslösungen für Ackerboden 1	52
5.4.2 Variation des Volumens der Extraktionslösungen für Ackerboden 2	54
5.4.3 Variation des Volumens der Extraktionslösungen für Ackerboden 3	56
5.5 Standardadditionsverfahren.....	58
5.5.1 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Extraktionslösungen	59
5.5.2 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Boden-Extraktionslösungs- Suspensionen.....	61
5.5.3 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Boden-Extraktionslösungs- Suspensionen und 10^{-4} M Eisen(III)-Ionen.....	63
5.5.4 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Boden-Extraktionslösungs- Suspensionen und $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen.....	65
6 Zusammenfassung.....	68
7 Summary.....	70
8 Ausblick	72
Literaturverzeichnis	XV
Anhang.....	XIX
Selbstständigkeitserklärung	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bodenartendreieck mit den Bodenartenuntergruppen definiert über die Masseanteile der Schluff- und Tonfraktionen nach dem Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten und der Bodenkundlichen Kartieranleitung 5. Auflage [URL-1].....	2
Abbildung 2: wirksame Puffersysteme in mitteleuropäischen Böden nach Ziechmann & Müller-Wegener, 1990 [RÖMPP-Autor, 2002]	5
Abbildung 3: Aufbau einer Einstabmesskette [Praktikum Chemo- und Biosensorik, 2014]	9
Abbildung 4: Schnitt durch eine Glasmembran [URL-2].....	9
Abbildung 5: massive pH-Elektrode auf Antimonbasis.....	12
Abbildung 6: schematischer Aufbau und elektrische Betriebsschaltung eines ISFET-pH-Sensors [URL-3].....	13
Abbildung 7: schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen [Weiß, 1991]	15
Abbildung 8: allgemeiner Verlauf eines Chromatogramms mit eingezeichneten Kenngrößen [URL-7].....	16
Abbildung 9: allgemeiner Aufbau eines Atomabsorptionsspektrophotometers.....	18
Abbildung 10: Unterschiede des Kalkungsbedarfs einer großen Ackerfläche (errechnet aus dem pH-Wert) mit einem Beprobungsraster von 25 m x 25 m [bereitgestellt von der Agri Con GmbH].....	19
Abbildung 11: automatisiertes Probenahmemodul zur Beprobung von Ackerböden angekoppelt an ein geländegängiges Fahrzeug [Foto bereitgestellt von der Agri Con GmbH]	20
Abbildung 12: Kalibriergeraden aus den Mittelwerten aus Tabelle 11	32
Abbildung 13: Messungen des Ansprechverhaltens der Elektroden in unterschiedlichen Puffersystemen.....	33
Abbildung 14: hochaufgelöste Kalibriergerade der Glaselektrode und Kalibriergeraden der Antimonelektrode.....	35
Abbildung 15: getrennte Kalibriergeraden der Antimonelektrode	36

Abbildung 16: Messung des Ansprechverhaltens der Elektroden in unterschiedlichen Lösungen.....	37
Abbildung 17: Chromatogramm der Anionen des Ackerbodens 1.....	39
Abbildung 18: Chromatogramm der Kationen des Ackerbodens 1.....	39
Abbildung 19: Masseanteile verschiedener Ionen in Wassersuspensionen der drei Ackerböden	40
Abbildung 20: Masseanteile verschiedener Ionen in angesäuerten Wassersuspensionen der drei Ackerböden.....	41
Abbildung 21: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 1 mit einer Sb-Elektrode	46
Abbildung 22: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 2 mit einer Sb-Elektrode	49
Abbildung 23: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 3 mit einer Sb-Elektrode	51
Abbildung 24: Beträge der Differenzen aus unterschiedlichen pH-Messungen anhand der farblich gekennzeichneten Werte für 1:2 und 1:1 Suspensionen bei 30 s aus Tabelle 20	54
Abbildung 25: Beträge der Differenzen aus unterschiedlichen pH-Messungen anhand der farblich gekennzeichneten Werte für 1:2 und 1:1 Suspensionen bei 30 s aus Tabelle 21	56
Abbildung 26: Beträge der Differenzen aus unterschiedlichen pH-Messungen anhand der farblich gekennzeichneten Werte für 1:2 und 1:1 Suspensionen bei 30 s aus Tabelle 22	58
Abbildung 27: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure in verschiedenen Extraktionslösungen	59
Abbildung 28: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid in verschiedenen Extraktionslösungen	60

Abbildung 29: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure in verschiedenen Bodensuspensionen (Bodenprobe 8649-91) mit Extraktionslösung (1:10)	61
Abbildung 30: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid in verschiedenen Bodensuspensionen (Bodenprobe 8649-91 oder 8599-648 für die CaCl_2 -Lösung) mit Extraktionslösung (1:10)	62
Abbildung 31: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und 10^{-4} M Fe(III)-Ionen	63
Abbildung 32: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und 10^{-4} M Fe(III)-Ionen	64
Abbildung 33: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen	65
Abbildung 34: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen	66
Abbildung 35: Bestimmung des Ansprechverhaltens der einzelnen Elektroden auf die Zugabe von $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen zu Ackerboden 1 mit Extraktionslösung	67
Abbildung 36: Box-Whisker-Plots nach $n = 10$ Kalibrierungen der Glaselektrode für die pH-Werte 4,01, 6,86 und 9,18	XXIV
Abbildung 37: Box-Whisker-Plots nach $n = 10$ Kalibrierungen der Antimonelektrode für die pH-Werte 4,01, 6,86 und 9,18	XXV
Abbildung 38: Box-Whisker-Plots nach $n = 10$ Kalibrierungen den ISFET-pH-Sensor für die pH-Werte 4,01, 6,86 und 9,18	XXVI
Abbildung 39: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Salzsäure in verschiedenen Extraktionslösungen	XLI
Abbildung 40: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Natriumhydroxid in verschiedenen Extraktions-lösungen	XLII

Abbildung 41: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Salzsäure in verschiedenen Bodensuspensionen mit Extraktionslösung (1:10).....	XLIII
Abbildung 42: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Natriumhydroxid in verschiedenen Bodensuspensionen mit Extraktionslösung (1:10).....	XLIV

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einstufung der Böden nach ihrem pH-Wert [Scheffer & Schachtschabel, 2010]	4
Tabelle 2: verwendete Chemikalien.....	21
Tabelle 3: Bodenproben vom Projektpartner	22
Tabelle 4: eigenständig entnommene Bodenproben.....	23
Tabelle 5: verwendete Elektroden	23
Tabelle 6: verwendetes Verbrauchsmaterial.....	24
Tabelle 7: verwendete Geräte	24
Tabelle 8: Zusammensetzung der Pufferlösungen	26
Tabelle 9: Zusammensetzungen der verschiedenen Vorlagelösungen.....	28
Tabelle 10: Regime für die Zugabe der Aufstockungslösungen.....	28
Tabelle 11: Statistische Auswertung über die pH-Werte der Dreipunktkalibrierung verschiedener Elektroden mit n = 10.....	31
Tabelle 12: Potenziale der Antimonelektrode bei bestimmten pH-Werten vor und nach Polierung mit feinkörnigem Schmirgelpapier	34
Tabelle 13: Charakterisierung der gesammelten Ackerböden	38
Tabelle 14: Masseanteile von Eisen und Aluminium im Ackerboden 1	42
Tabelle 15: pH-Messungen nach DIN in den verschiedenen Extraktionslösungen mit der Glaselektrode und DIN-nahe pH-Messungen mit der Antimonelektrode des Ackerbodens 1.....	43
Tabelle 16: Differenz der mittleren pH-Werte der Extraktionslösungen zwischen Glas- und Antimonelektrode (aus Tabelle 15) nach einer Minute Messzeit für Ackerboden 1	44
Tabelle 17: pH-Messungen nach DIN mit der Glaselektrode und DIN-nahe pH- Messungen mit der Antimonelektrode des Ackerbodens 1 nach einer und zehn Minuten	45
Tabelle 18: Differenz der pH-Werte der Extraktionslösungen zwischen Glas- und Antimonelektrode nach einer Minute Messzeit für Ackerboden 2	47

Tabelle 19: Differenz der pH-Werte der Extraktionslösungen zwischen Glas- und Antimonelektrode nach einer Minute Messzeit für Ackerboden 3	50
Tabelle 20: Differenz zwischen den ermittelten pH-Werten der Glaselektrode (Tabelle 32) und den pH-Werten der Antimonelektrode (Tabelle 33) für Ackerboden 1	52
Tabelle 21: Differenz zwischen den ermittelten pH-Werten der Glaselektrode (Tabelle 35) und den pH-Werten der Antimonelektrode (Tabelle 36) für Ackerboden 2	55
Tabelle 22: Differenz zwischen den ermittelten pH-Werten der Glaselektrode (Tabelle 38) und den pH-Werten der Antimonelektrode (Tabelle 39) für Ackerboden 3	57
Tabelle 23: Fingerprobe zur Bestimmung der Bodenart in Anlehnung an die DIN 19682-2 und KA5 nach [DIN 19682-2, 2007]	XIX
Tabelle 24: Wiederholgrenzen der pH-Messung [DIN ISO 10390, 2005]	XXIII
Tabelle 25: Auflistung der Potenziale [mV] für pH 4,01, 6,86 und 9,18 von zehn Messungen für die Glas- und Antimonelektrode und den ISFET-pH-Sensor	XXIII
Tabelle 26: Masseanteile [%] verschiedener Ionen in normaler und angesäuerter Wassersuspension der drei Ackerböden.....	XXVII
Tabelle 27: Masseanteile [%] verschiedener Ionen in normaler und angesäuerter Wassersuspension von zwei Bodenproben des Projektpartners	XXVIII
Tabelle 28: pH-Messung nach DIN mit der Glaselektrode und DIN-nahe pH-Messung mit der Antimonelektrode des Ackerbodens 1	XXIX
Tabelle 29: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 1.....	XXX
Tabelle 30: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 2.....	XXXI
Tabelle 31: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 3.....	XXXII
Tabelle 32: pH-Messung des Ackerbodens 1 mit der Glaselektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung.....	XXXIII

Tabelle 33: pH-Messung des Ackerbodens 1 mit der Antimonelektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung	XXXIV
Tabelle 34: Differenzen aus den pH-Werten für Ackerboden 1 aus Tabelle 32 und Tabelle 33 (für t = 30 s der farblich markierten 1:2 und 1:1 Suspensionen aus Tabelle 20) zwischen der Glaselektrode und den Mittelwerten der DIN-Messung, der Antimonelektrode und den Mittelwerten der DIN-nahen Messung und den Mittelwerten der DIN-Messung für die verschiedenen Extraktionslösungen aus Tabelle 15	XXXV
Tabelle 35: pH-Messung des Ackerbodens 2 mit der Glaselektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung	XXXVI
Tabelle 36: pH-Messung des Ackerbodens 2 mit der Antimonelektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung	XXXVII
Tabelle 37: Differenzen aus den pH-Werten für Ackerboden 2 aus Tabelle 35 und Tabelle 36 (für t = 30 s der farblich markierten 1:2 und 1:1 Suspensionen aus Tabelle 21) zwischen der Glaselektrode und den Mittelwerten der DIN-Messung, der Antimonelektrode und den Mittelwerten der DIN-nahen Messung und den Mittelwerten der DIN-Messung für die verschiedenen Extraktionslösungen aus Tabelle 18	XXXVIII
Tabelle 38: pH-Messung des Ackerbodens 3 mit der Glaselektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung	XXXIX
Tabelle 39: pH-Messung des Ackerbodens 3 mit der Antimonelektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung ...	XL
Tabelle 40: Differenzen aus den pH-Werten für Ackerboden 3 aus Tabelle 38 und Tabelle 39 (für t = 30 s der farblich markierten 1:2 und 1:1 Suspensionen aus Tabelle 22) zwischen der Glaselektrode und den Mittelwerten der DIN-Messung, der Antimonelektrode und den Mittelwerten der DIN-nahen Messung und den Mittelwerten der DIN-Messung für die verschiedenen Extraktionslösungen aus Tabelle 19	XLI

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a	Aktivität
a(Ox)	Konzentration Oxidant
a(Red)	Konzentration Reduktant
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
A_{λ}	Extinktion
Ag	Silber
AgCl	Silberchlorid
Al	Aluminium
Al_2O_3	Aluminiumoxid
c	molare Konzentration
$C_8H_5KO_4$	Kaliumhydrogenphthalat
Ca^{2+}	Calcium-Ion
$CaCl_2$	Calciumchlorid
Cl^-	Chlorid-Ion
CO_2	Kohlenstoffdioxid
Cu	Kupfer
E	Elektrodenpotenzial
E^0	Standardpotenzial
ϵ_{λ}	molarer Extinktionskoeffizient
F	Faraday-Konstante
Fe	Eisen
FS	Feinsubstanz
G	elektrischer Leitwert
H^+	Wasserstoff-Ionen
H_2O	Wasser

H_3O^+	Oxonium-Ion
HCl	Salzsäure
HNO_3	Salpetersäure
I_0	Strahlungsintensität vor der Absorption
I_D	Strahlungsintensität nach der Absorption
ISFET	ionensensitiver Feldeffekttransistor
ISO	Internationale Organisation für Normung
K^+	Kalium-Ion
KA5	Bodenkundliche Kartieranleitung 5. Auflage 2005
KCl	Kaliumchlorid
KH_2PO_4	Kaliumdihydrogenphosphat
K_W	Ionenprodukt von reinem Wasser
λ	Wellenlänge
L	Lehm
M	Feststoff
M	Metall
M	molar (mol/Liter)
M-O^-	deprotonierte Hydroxylgruppe
M-OH	Hydroxylgruppe
M-OH_2^+	protonierte Hydroxylgruppe
Mg^{2+}	Magnesium-Ion
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Magnesiumnitrat
Mn	Mangan
M^{n+}	gelöste Komponente
mV	Millivolt
n	Anzahl an übergehenden Elektronen
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Natriumtetraborat-10-Hydrat

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat
NaOH	Natriumhydroxid
NO_3^-	Nitrat-Ion
O_2	Sauerstoffmolekül
OH^-	Hydroxid-Ion
pH	pondus hydrogenii: negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Aktivität
pK_W	negativer dekadischer Logarithmus des K_W -Wertes
pOH	negativer dekadischer Logarithmus der OH^- -Aktivität
R	Allgemeine Gaskonstante
R	Widerstand
S	Sand
Sb	Antimon
Sb^{3+}	Antimon(III)-Ion
Sb_2O_3	Antimon(III)-oxid
$\text{Sb}(\text{OH})_3$	Antimon(III)-hydroxid
SbOCl	Antimon(III)-oxidchlorid
Si_3N_4	Siliziumnitrid
Si-O^-	deprotoniertes Siliziumhydroxid
Si-OH	Siliziumhydroxid
Si-OH_2^+	protoniertes Siliziumhydroxid
T	Temperatur
T	Ton
t_0	Totzeit
t'_R	Nettoretentionszeit
t_R	Retentionszeit
Ta_2O_5	Tantal(V)-oxid

TC	technical committee
U	Schluff
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
w	Peakbasisbreite
Zn	Zink

1 Einleitung

Für Landwirte ist die Erreichung der Ertragsziele essentiell. Daher wird gezielt Dünger eingesetzt, um den Ackerboden mit ausreichend Nährstoffen zu versorgen. Die Nährstoffe sind jedoch nur bei einem geeigneten pH-Wert für die Pflanzen verfügbar. Daher soll in ein automatisches Probenahmesystem der Firma Agri Con GmbH ein Messmodul zur schnellen vor-Ort Messung des pH-Wertes integriert werden.

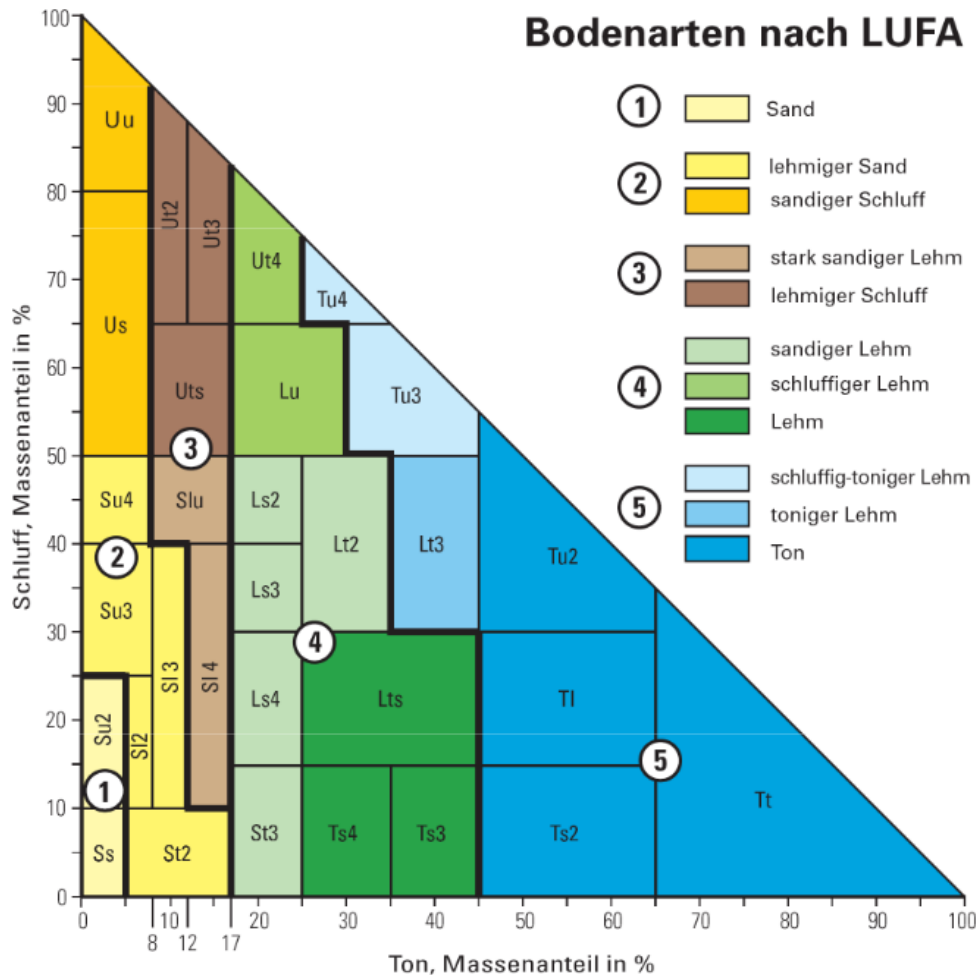
1.1 Bodenkunde

1.1.1 Einführung

Die Bodenkunde (Pedologie) stellt die wissenschaftliche Disziplin dar, welche sich mit den Eigenschaften und Funktionen von Böden beschäftigt sowie mit deren Entwicklung und Verbreitung. Böden bilden den belebten Teil der obersten Erdkruste und bestehen aus Mineralien und organischer Substanz, dem Humus. Dabei sind die Mineralien von unterschiedlicher Art und Größe. Sie bilden zusammen mit dem Humus das sogenannte Bodengefüge. In den entstandenen Hohlräumen des Bodengefüges ist eine Vielzahl an Bodenorganismen enthalten. Die Bodenkunde beschäftigt sich sowohl mit der Möglichkeit der Nutzung verschiedener Böden als auch mit den Gefahren, die zum Großteil auf das Einwirken des Menschen zurückzuführen sind. Ein elementarer Bestandteil in der Bodenwissenschaft ist daher die Vermeidung und Behebung von Bodenbelastungen. Das Bundesbodenschutzgesetz von 1998 stellt den Boden und seine wichtigsten Funktionen unter Schutz. Dazu zählen unter anderem die natürlichen Funktionen des Bodens als Lebensgrundlage, seine Filter- und Puffereigenschaften, seine Bedeutung zum Schutz des Grundwassers aber auch seine Nutzungsfunktionen in der Land- und Forstwirtschaft und als Rohstofflagerstätte. Die verschiedenen Bodeneigenschaften sind eng mit der Bodenart verknüpft [Scheffer & Schachtschabel, 2010].

1.1.2 Bodenartbestimmung

Es werden acht mineralische Bodenarten und eine Moorgruppe unterschieden sowie weitere Unterfraktionen. Die unterschiedlichen Bodenarten (Körnungen, international: Texturen) können anhand ihrer Kornfraktionen Sand, Schluff und Ton definiert werden. Je nach Masseanteil der einzelnen Bodenfeststoffe kann im Bodenartendreieck die Bodenart und -untergruppe bestimmt werden, siehe Abbildung 1 [DIN 19682-2, 2007; Conklin Jr., 2014]. Der Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und



einem T) besitzen hohe Gehalte an Kornfraktionen $< 2 \mu\text{m}$, wobei blattförmige Tonminerale die Plastizität der Tone erhöhen. Sie sind sowohl physikalisch als auch chemisch verschieden von den zuvor genannten Sedimenten. Im Bodenartendreieck ist neben den drei Korngrößenfraktionen der Ausdruck Lehm (L) aufgeführt. Er bezeichnet eine Mischung aus Sand, Schluff und Ton und damit keine eigene Korngrößenfraktion [Scheffer & Schachtschabel, 2010; DIN 19682-2, 2007; Conklin Jr., 2014; Landesanstalt für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau des Landes Sachsen-Anhalt, 2008]. Die Bestimmung der Bodenart nach dem Feldverfahren ist in der Norm DIN 19682-2 festgehalten. Als Bestimmungsmethode dient die Fingerprobe anhand der physikalischen Eigenschaften eines Bodens. Die drei Prüfmethode sind der Sichtvergleich, die Reibprobe und die Rollprobe. Die Bestimmung sollte immer an einer feuchten Bodenprobe stattfinden. Eine Anleitung zur Bestimmung der Bodenart mithilfe der Fingerprobe in Anlehnung an die DIN 19682-2 und KA5 ist im Anhang in Tabelle 23 dargestellt [DIN 19682-2, 2007].

1.1.3 Der pH-Wert als Bodenparameter

Böden sind ein begrenzt vorhandenes Gut, welches vor Zerstörung geschützt werden muss. Durch die Verwurzelung mit dem Boden werden Pflanzen mit Wasser, Sauerstoff und wichtigen Nährstoffen wie Ammonium, Nitrat, Phosphat, Kalium, Calcium und Magnesium aus dem Boden versorgt. Besonders im Hinblick auf die stark wachsende Weltbevölkerung muss die Nahrungsmittelversorgung zur Vermeidung von Hungerkatastrophen gewährleistet werden. Die Höhe des Ertrags landwirtschaftlicher Kulturen wird unter anderem auch von anthropogenen Variablen beeinflusst wie z.B. der Düngung. Hierbei werden leicht lösliche Ionen (Chloride, Nitrate und Phosphate) dem Boden zugeführt [Scheffer & Schachtschabel, 2010]. Der pH-Wert bedingt die Bioverfügbarkeit von im Boden vorhandenen Nährstoffen für die Pflanze. Auch die Bildung von Tonmineralien und die mikrobielle Aktivität werden vom pH-Wert beeinflusst. Dies belegt, dass die genaue Kenntnis und Steuerung des pH-Wertes wichtig ist, um einen hohen Ertrag und eine gute Fruchtbarkeit des Bodens zu gewährleisten. Die meisten pH-Werte natürlicher Böden liegen in einem Bereich von pH 3 bis pH 10. Eine gängige Einstufung der Böden nach ihrem pH-Wert ist in Tabelle 1 gegeben [Scheffer & Schachtschabel, 2010; Conklin Jr., 2014].

Tabelle 1: Einstufung der Böden nach ihrem pH-Wert [Scheffer & Schachtschabel, 2010]

pH-Wert (in 0,01M CaCl ₂)	Einstufung
< 3,0	extrem sauer
3,0 – 3,9	sehr stark sauer
4,0 – 4,9	stark sauer
5,0 – 5,9	mäßig sauer
6,0 – 6,9	schwach sauer
7,0	neutral
7,1 – 8,0	schwach alkalisch
8,1 – 9,0	mäßig alkalisch
9,1 – 10,0	stark alkalisch
10,1 – 11,0	sehr stark alkalisch
> 11,0	extrem alkalisch

Die Bodenacidität, gekennzeichnet durch die Aktivität der Oxonium-Ionen in der Bodenlösung, steuert die Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen und ist ein wichtiger Indikator für Prozesse der Bodenbildung [Gisi et al., 1997]. Beispielsweise kann bei zu geringem oder zu hohem pH-Wert das Ertragsziel trotz Düngung nicht mehr erreicht werden, denn bestimmte essentielle Ionen (Fe, Mn, Zn und Cu) sind z.B. im alkalischen Milieu nicht mehr für die Pflanze verfügbar. So nimmt die Verfügbarkeit von Eisen und Mangan mit fallendem pH-Wert zu. Wiederum erhöht sich die Verfügbarkeit von Calcium und Magnesium mit steigendem pH-Wert. Das Optimum der Bioverfügbarkeit von Stickstoff, Kalium, Schwefel und Phosphor befindet sich bei pH 5,0 bis 6,9. Die Konzentrationen von Aluminium und Mangan erhöhen sich unterhalb eines pH-Wertes von 4,5 bis hin zu toxischen Konzentrationen. In Abhängigkeit von der Bodenart und der verfügbaren organischen Substanz liegt der optimale pH-Wert in Mineralböden zwischen pH 4,5 bis 7,0 [Kuntze et al., 1994].

1.1.4 Der Ionenaustausch

Ein nicht zu vernachlässigender Effekt zwischen der Bodenlösung und der Oberfläche der Bodenpartikel stellt der Ionenaustausch dar. Hierbei sind Ionen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- und NO_3^- an entgegengesetzt geladenen Oberflächen adsorbiert, wie z.B. an Tonmineralen oder Huminfractionen. Die verschiedenen Atome werden unterschiedlich stark an die Bodenpartikel adsorbiert. Die Bindung erfolgt durch Coulomb'sche Kräfte, wodurch die Ionen leicht in der Bodenlösung substituiert werden können. Aufgrund der negativen Oberflächenladung der meisten Bodenpartikel ist der Kationenaustausch von größerer Bedeutung. So werden beispielsweise bei einer Ansäuerung des Bodens vermehrt Kationen in der Bodenlösung ausgetauscht, welche dann dem Pflanzenwachstum zur Verfügung stehen. Die frei verfügbaren Wasserstoffionen in der Lösung bilden die aktive Acidität. Diese wird durch den Boden-pH ausgedrückt. Zusammen mit den adsorbierten H^+ -Ionen entsteht die sogenannte potenzielle Acidität [DIN ISO 10390, 2005; Scheffer & Schachtschabel, 2010; Tan, 2005; Tan, 2013; Conklin Jr., 2014]. Beide Aciditäten halten ein Gleichgewicht aufrecht, welches zu einer Pufferung des Bodens führt. Wird beispielsweise die aktive Wasserstoffionen-Konzentration durch Kalkung neutralisiert, so werden austauschbare H^+ -Ionen über den Kationenaustausch in die Lösung freigesetzt und das Gleichgewicht wieder hergestellt. Daher ist nur eine geringe pH-Änderung messbar, bis nicht alle gespeicherten Wasserstoffionen verzehrt sind. Je größer die Pufferkapazität des Bodens ist, umso mehr Kalk muss verwendet werden, um den pH-Wert des Bodens anzuheben. Die Pufferkapazität und Pufferrate von Böden variiert allerdings auch in Abhängigkeit anderer puffernd wirksamer Substanzen. In Abbildung 2 sind Puffersysteme und ihr pH-Bereich von mitteleuropäischen Böden dargestellt [RÖMPP-Autor, 2002].

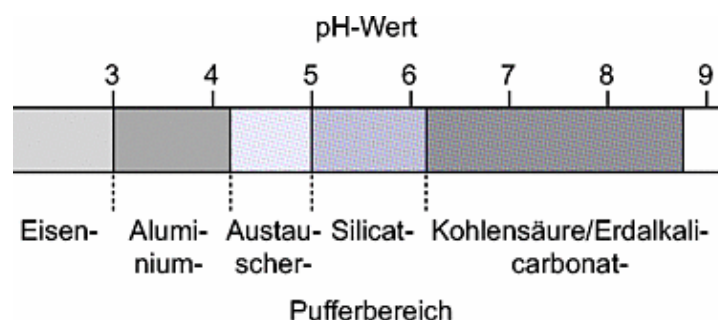


Abbildung 2: wirksame Puffersysteme in mitteleuropäischen Böden nach Ziechmann & Müller-Wegener, 1990 [RÖMPP-Autor, 2002]

1.2 Analysemethoden

1.2.1 pH-Wert

Svante Arrhenius gehört mit Wilhelm Ostwald und Jacobus Henricus van't Hoff zu den Begründern der physikalischen Chemie. Um das Jahr 1880 erkannten Arrhenius und Ostwald die besondere Bedeutung der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen für das Dissoziationsprodukt des Wassers. 1889 habilitierte Walther Nernst über die elektromotorische Wirksamkeit von Ionen. Schließlich führte der dänische Biochemiker Søren Peter Lauritz Sørensen 1909 den Begriff des pH-Wertes ein. Die Abkürzung pH steht dabei für *pondus hydrogenii* (lat. *pondus* „Gewicht“; *potentia* „Kraft“; *Hydrogenium* „Wasserstoff“) und beschreibt den negativen dekadischen Logarithmus der Aktivität an Protonen in Lösung, Formel 1 [Kaden, 2010].

$$pH = \log \frac{1}{a_{H^+}} = -\log a_{H^+} \quad (1)$$

Häufig wird auch die Wasserstoffionen-Konzentration im Gegensatz zur Aktivität gewählt, da in verdünnten Lösungen die Aktivität der Wasserstoffionen sich der Konzentration annähert, siehe Formel 2.

$$pH = \log \frac{1}{c(H^+)} = -\log c(H^+) \quad (2)$$

Durch das Konzept der Autoprotolyse des Wassers kann eine Beziehung zum Ionenprodukt des Wassers hergestellt werden (Formel 3 und 4).

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (4)$$

Durch diese Abhängigkeiten hat reines Wasser bei 25 °C den pH-Wert 7,0.

Die pH-Messung in Bodensuspensionen ist komplex. Zum einen, da viele Ionen über Austauschgruppen an die Bodenkolloide gebunden sind z.B. an Huminsäuren und damit als Teil der Bodensuspension nicht mit erfasst werden [Conklin Jr., 2014]. Zum anderen stellen sich viele Phasengleichgewichte an Grenzflächen ein (zwischen Feststoff und Lösung, Lösung und Suspension, Suspension und Elektrodenoberfläche sowie zwischen der Referenzelektrode und den vorher genannten Grenzflächen), die die potenziometrische Bestimmung des pH-Wertes beeinflussen. Aus diesem Grunde wurde eine Standardmethode zur Messung des Boden-pH-Wertes entwickelt. In der DIN ISO 10390 Ausgabe 2005, aufgestellt vom Technischen Komitee ISO/TC 190 für

„Bodenbeschaffenheit“, ist ein instrumentelles Verfahren zur routinemäßigen Bestimmung des pH-Wertes im Boden festgelegt. Darin wird eine Glaselektrode in einer Suspension aus Boden und Wasser, 1 M KCl- oder 0,01 M CaCl_2 -Lösung im Volumenverhältnis 1:5 verwendet. Die Suspension muss zuvor eine Stunde kräftig durchmischt werden, um eine homogene Aufschlämmung der Bodenpartikel zu erreichen, in der darauffolgend mit der Glaselektrode gemessen wird [DIN ISO 10390, 2005]. Der verwendete Boden wird zuvor nach DIN 19747 vorbehandelt und aufbereitet. Die Trocknung des Bodens erfolgt bei maximal 40 °C und die anschließende Siebung mit einem Siebdurchschnitt kleiner zwei Millimeter [DIN 19747, 2009]. Bei der Messung von getrockneten Böden laut DIN ISO 10390 gibt es Effekte, welche bei der Messung berücksichtigt werden müssen. Durch den Suspensionseffekt ist der pH-Wert in der Bodensuspension niedriger, als bei der Messung im Überstand, wenn Wasser und Boden getrennt sind. Da Wasserstoff-Ionen an der Oberfläche von Tonmineralien adsorbiert sind, gehen bei einer vollständig durchmischten Bodensuspension sowohl der Gehalt der Wasserstoff-Ionen in der Lösung, als auch an der Oberfläche der Tonmineralien in das Messpotenzial ein. Daher werden mehr H^+ -Ionen an der Elektrode und somit ein niedrigerer pH-Wert detektiert, als bei einer Messung des Überstandes, wenn Wasser und Boden getrennt sind. Weiterhin kann der pH-Wert durch unterschiedliche Boden-Wasser-Verhältnisse beeinflusst werden. In der DIN ISO 10390 wird ein Volumenverhältnis von 1:5 vorgegeben. Weiterhin gebräuchlich sind Boden-Wasser-Verhältnisse von 1:10 bis 1:1. Je mehr Wasser verwendet wird, umso höher ist der pH-Wert, da die reale Wasserstoff-Ionenkonzentration verdünnt wird. Bei der Messung des pH-Wertes muss auch immer die Extraktionslösung angegeben werden (Wasser ($\text{pH-H}_2\text{O}$), 1 M KCl (pH-KCl) oder 0,01 M CaCl_2 (pH-CaCl_2)), denn sie bedingt eine unterschiedliche Einstellzeit sowie einen verschobenen pH-Wert. Bei einer Aufschlämmung des Bodens mit 1 M KCl oder 0,01 M CaCl_2 wird allgemein ein niedrigerer pH-Wert ermittelt. Dies ist bedingt durch den Austausch der hinzugefügten K^+ - und Ca^{2+} -Ionen mit Wasserstoffionen, welche vorher kolloidal gebunden waren. Durch die Freisetzung der H^+ -Ionen sinkt der pH-Wert. Dieser wird allgemein als Bodenspeicher-pH bezeichnet [DIN ISO 10390, 2005; Tan, 2005; Tan, 2013; Conklin Jr., 2014].

Zur Bestimmung des pH-Wertes wird eine Ableitung aus der 1889 von Walther Hermann Nernst beschriebenen Nernst'schen Gleichung angewandt (Formel 5).

$$E = E_0^{M/M^{n+}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(M^{n+})}{a(M)} \quad (5)$$

Durch Einsetzen der Konstanten und Umwandlung des natürlichen in den Zehner-Logarithmus der Aktivität der Wasserstoffionen erhält man Formel 6.

$$E = E_0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \log a(H^+) \quad (6)$$

Durch den in Formel 1 erwähnten Sachverhalt, dass der pH-Wert den negativen dekadischen Logarithmus der Aktivität an Protonen in Lösung darstellt, kann die Definition des pH-Wertes dargestellt werden (siehe Formel 7).

$$E = E_0 - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot pH \quad (7)$$

Somit ist der Unterschied einer pH-Einheit bei 25 °C (298 K) durch eine Potenzialdifferenz von 59 mV gekennzeichnet. Durch eine vorhergehende Kalibrierung der Elektrode mit Standardpuffern kann von dem ermittelten Potenzial der pH-Wert errechnet werden [Holze, 2008].

1.2.1.1 Glaselektrode

1906 beschrieb Max Cremer das Ansprechen von Glasmembranen auf wechselnde Säure- und Basekonzentrationen wässriger Lösungen. Seit den 1930er Jahren gibt es gebrauchsfertige Glaselektroden im Handel [Kaden, 2010]. In Abbildung 3 ist der Aufbau einer modernen Glaselektrode in einer Einstabmesskette dargestellt. In einer Einstabmesskette ist sowohl die Messelektrode als auch die Referenzelektrode enthalten.

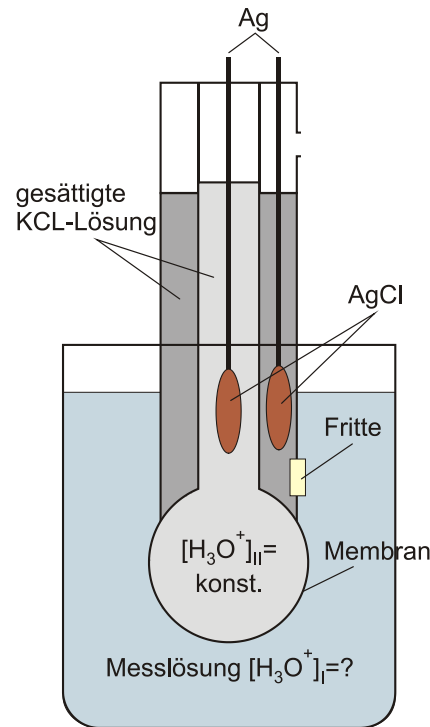


Abbildung 3: Aufbau einer Einstabmesskette [Praktikum Chemo- und Biosensorik, 2014]

Die Glaselektrode gehört zu den Membranelektroden [Bates, 1961]. Die Glasmembran bildet das pH-sensitive Element. Sie besteht aus einem Spezialglas mit ca. 70% Siliziumoxid und erheblichen Anteilen an Alkali- und Erdalkalioxiden. Der Zusatz drei- und vierwertiger Metalle verbessert die mechanische Belastbarkeit und die elektrische Leitfähigkeit. Die Querempfindlichkeit gegenüber Störionen kann durch z.B. Lithium-Zusätze verringert werden [Degner, 2009]. Über die Membran wird ein reproduzierbares und reversibles Ansprechen auf Wasserstoff-Ionen gewährleistet. In Abbildung 4 ist ein Querschnitt solch einer Glasmembran dargestellt.

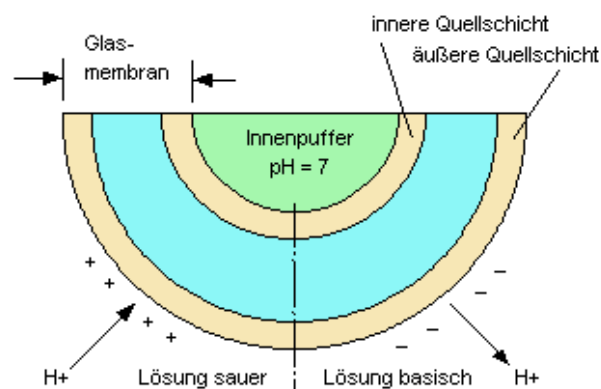
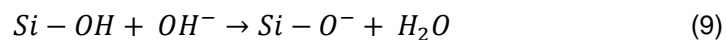
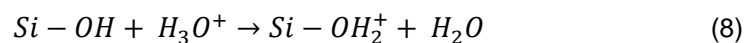


Abbildung 4: Schnitt durch eine Glasmembran [URL-2]

In der Glaskugel befindet sich die Innenelektrolytlösung. Meist wird eine neutrale pH-Pufferlösung verwendet, welche eine Beeinflussung der Eigenschaften beim Altern der Elektrode verhindert [Degner, 2009; Bates, 1961; McMillan & Cameron, 2005]. Die Innenelektrolytlösung bestimmt den Kettennullpunkt der Glaselektrode. Die äußere und innere Glasmembran (Silika-Membran) besitzen eine Quellschicht. Die innere Schicht ist ständig gequollen mit einer konstanten an der Oberfläche gebundenen H^+ -Konzentration, wohingegen die äußere Schicht sich erst durch das Eintauchen in eine Lösung bildet. Bei der Quellung wird Wasser adsorbiert und die Alkali-Metallionen aus der Glasoberfläche gegen Protonen ausgetauscht [Bates, 1961]. Diese Ionenaustausch-Theorie wurde schon 1937 postuliert [Bach et al., 2001]. An dieser konditionierten Glasoberfläche findet bei einer pH-Änderung die Protonierung (im sauren) bzw. Deprotonierung (im basischen) von Si-OH-Gruppen statt (siehe Formel 8 und 9).



Bei der Messung einer sauren wässrigen Lösung findet eine positive Aufladung der Glasoberfläche statt, im basischen hingegen eine negative. An der Phasengrenze zwischen der Messlösung und der Glasmembran stellt sich daher ein pH-abhängiges Potenzial ein. Mithilfe einer potenzialstabilen Referenzelektrode, vorzugsweise einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode, kann die Potenzialdifferenz abgegriffen werden. Aufgrund der oben erwähnten Nernst-Gleichung zeigt eine Potenzialverschiebung von 59,16 mV bei 25 °C idealerweise eine pH-Wert-Änderung von einer Einheit an [Bach et al., 2001]. Die Glaselektrode bietet neben ihren vielfältigen Einsatzfeldern weitere Vorteile. Sie wird weder durch oxidierende sowie reduzierende Agenzien beeinflusst noch durch Schwermetalle. Das Ansprechverhalten ist über weite pH-Bereiche nahe dem theoretischen Wert. Weiterhin findet keine Veränderung der Messlösung durch die Verwendung der Glaselektrode statt. Dies macht die Glaselektrode zu einer nahezu idealen Indikatorelektrode für die praktische pH-Wert-Messung [Bates, 1961; McMillan & Cameron, 2005]. Aufgrund dessen ist auch in der DIN ISO 10390 der Einsatz der Glaselektrode zur Messung des Boden-pH-Wertes beschrieben. Allerdings ist die dünnwandige Glaskugel mechanisch sehr fragil, welches einen praktischen Einsatz auf dem Feld unmöglich macht [Bates, 1961]. Weiterhin zeigt die Elektrode in stark sauren und basischen Lösungen sogenannte Säure- bzw. Alkalifehler. Durch die Verwendung von Spezialgläsern kann diesem begegnet werden [McMillan & Cameron, 2005].

1.2.1.2 Antimonelektrode

Der Bedarf nach einer robusten pH-Elektrode mit einem vielfältigeren Anwendungsgebiet als die Wasserstoff- und Chinhydronelektrode resultierte in den 1920er Jahren in den Untersuchungen zu Metall-Metalloxid-Elektroden und führte zur Entwicklung der Antimonelektrode [King, 1933]. Sie wurde 1923 von Uhl und Kestranek als Indikatorelektrode zur Säure-Base-Titration beschrieben [Uhl & Kestranek, 1923]. Eine adäquate Übereinstimmung der pH-Werte zwischen der Antimonelektrode und der Wasserstoffelektrode entdeckten Kolthoff und Hartong 1925 [Kolthoff & Hartong, 1925]. Franke und Willaman verwendeten die Antimonelektrode für pH-Messungen in Lösungen der Papier- und Zellstoffindustrie. Sie entwarfen anhand ihrer Messungen eine empirische Gleichung zur Bestimmung der pH-Werte in einem Bereich von pH 1 bis pH 12 [Franke & Willaman, 1928]. Snyder entwickelte eine alternative Form der Antimonelektrode, mit welcher er die pH-Werte von 13 typischen amerikanischen Böden untersuchte. Mithilfe der Gleichung von Franke und Willaman konnte er eine weitgehende Übereinstimmung der pH-Werte zwischen der Antimonelektrode und der Wasserstoffelektrode nachweisen [Snyder, 1928]. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden ebenfalls von Harrison und Vridhachalam bei der pH-Wert Bestimmung von indischen Böden erreicht. Aufgrund der erhaltenen Messwerte konnte anschließend der Kalkungsbedarf der Böden berechnet werden [Harrison & Vridhachalam, 1929]. Roberts und Fenwick errechneten das Potenzial der Antimonoxidelektrode als eine lineare Funktion des pH-Wertes mit einer theoretischen Steilheit im Bereich von pH 1 bis 10 [Roberts & Fenwick, 1928].

Die Antimonelektrode ist eine Metall-Metalloxid-Elektrode (Elektrode 2. Art) und kann sicher zur pH-Wert Bestimmung im Bereich zwischen pH 3 bis pH 11 eingesetzt werden [Bates, 1961]. Antimonelektroden werden in verschiedenen Ausführungen beschrieben, wobei zur Herstellung reines Metall oder Puder verwendet werden kann. Einige Ansätze befassen sich auch mit der Beschichtung von Platindrähten mit Antimon [Stock et al., 1958]. In dieser Arbeit wurde eine Antimonelektrode aus reinem, massivem Metall verwendet, wie sie in Abbildung 5 gezeigt wird.

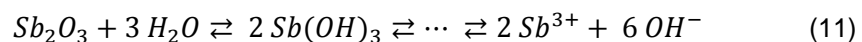


Abbildung 5: massive pH-Elektrode auf Antimonbasis

Auf der Oberfläche der Elektrode wird oxidativ durch Luftsauerstoff Antimonoxid gebildet [Parks & Beard, 1933]:



Diese Elektroden zeigen eine gute Präzision und Reproduzierbarkeit. Allerdings sind die Reinheit des Metalls sowie die Sauberkeit der Oberfläche von beträchtlichem Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse [Bates, 1961]. Die Antimon-Ionen bilden mit Wasser schwerlösliche Hydroxide (siehe Formel 11), weshalb die Antimonelektrode zur potenziometrischen pH-Bestimmung geeignet ist [Schaller & Fischer, 1981].



Die Dissoziation in freie Ionen findet über mehrere Teilschritte statt. Über das Löslichkeitsprodukt des $\text{Sb}(\text{OH})_3$ liefert die Antimonelektrode in Kombination mit einer Referenzelektrode ein pH-abhängiges Potenzial. Der Gleichgewichtszustand hängt von der zur Verfügung stehenden OH^- -Konzentration der Lösung ab und daher auch von der jeweiligen H^+ -Konzentration. Daraus kann eine direkte Funktion des pH-Wertes abgeleitet werden [Hock, 1941]. Das gebildete Potenzial ist allerdings abhängig von der Natur, Dicke und Stabilität des Oxidfilms auf der Elektrode [Parks & Beard, 1933]. Pro pH-Wert-Änderung ist eine Steilheit zwischen 50 und 59 mV für die Sb-Elektrode akzeptabel [Bates, 1961]. Hock beschreibt eine Konstanz der pH-Werte nach ein bis zwei Minuten bei Messungen in Bodenausgüssen. Durch vorheriges Schütteln der Lösungen sollen ausreichend genaue pH-Werte (pH-Abweichung von $\pm 0,2$) nach einer halben Minute erhalten werden [Hock, 1941]. Nach einem Dauereinsatz von 24 Stunden wird das Polieren der Antimonelektrode empfohlen, um Sekundärreaktionen

zu vermeiden [Perley, 1939]. Nachteilig auf die pH-Messung wirken sich Tartrate, Citrate sowie Oxalate aus. Ebenso bereiten oxidierende und reduzierende Agenzien Probleme bei der Messung. Als Vorteil gestalten sich jedoch ihre robuste und einfache Handhabung sowie ihr breites Anwendungsspektrum [Bates, 1961].

1.2.1.3 ISFET-pH-Sensor

ISFETs (ionensensitive Feldeffekttransistoren) sind chemische Sensoren, welche mittels Halbleitertechnik hergestellt werden [URL-3]. Sie gehören zu den Metalloxid-elektroden und arbeiten nach dem Grundprinzip der Metalloxid-Feldeffekttransistoren. Mit Wasserstoffionen bilden sich an verschiedenen Metalloxiden pH-abhängige Potenziale [Degner, 2009; Gründler, 2004]. Beim ISFET-pH-Sensor bestehen diese dünnen pH-sensitiven Schichten u.a. aus Si_3N_4 , Al_2O_3 oder Ta_2O_5 . Während die klassische Glaselektrode häufig sehr zerbrechlich und durch ihren hohen Innenwiderstand störanfällig ist, zeichnet sich der ISFET durch ein schnelles Ansprechverhalten und einen geringen Platzbedarf aus [Gründler, 2004; URL-3]. Der schematische Aufbau eines ISFET-pH-Sensors ist in Abbildung 6 dargestellt.

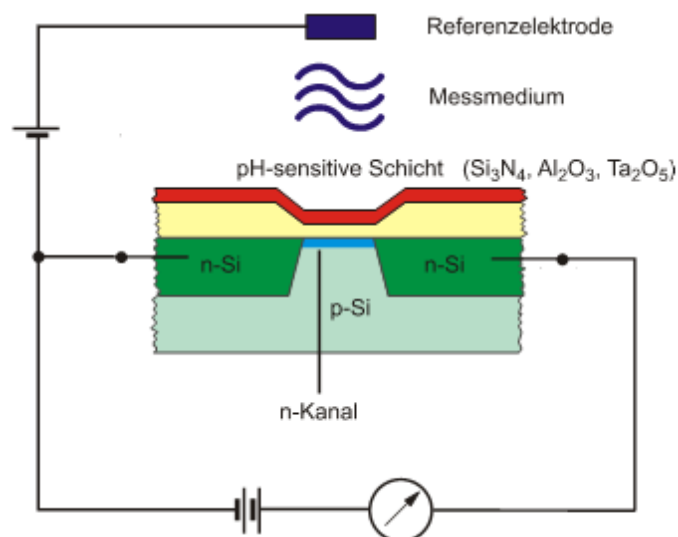
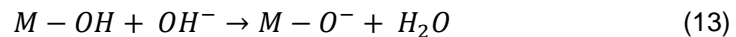
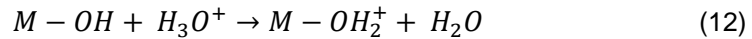


Abbildung 6: schematischer Aufbau und elektrische Betriebsschaltung eines ISFET-pH-Sensors [URL-3]

Die Materialien in der rot gekennzeichneten pH-sensitiven Schicht zeigen ein amphoteres Verhalten. Auf dieser Oberfläche sind Hydroxylgruppen angelagert, welche analog zur Si-OH-Gruppe bei der Glaselektrode Protonen aufnehmen wie auch abgeben können. Dieser Mechanismus ist in den Formeln 12 und 13 erläutert [URL-3].



Bei niedrigen pH-Werten findet eine Protonenaufnahme statt, wohingegen bei hohen pH-Werten eine Protonenabgabe erfolgt. Durch eine geeignete elektronische Ansteuerung der ISFET-pH-Sensoren kann eine pH-Abhängigkeit auf Grundlage der Nernstgleichung erreicht werden [URL-3]. Als Nachteile des ISFET-pH-Sensors lassen sich der eingeschränkte Messbereich, eine mögliche Lichtempfindlichkeit, geringe Standzeiten sowie unzureichende chemische Beständigkeit zusammenfassen [Degner, 2009]. Ungelöste Probleme stellen nach wie vor auch die sichere Verkapselung des Sensors sowie die Entwicklung einer langzeitstabilen, miniaturisierten und potenzialstabilen Referenzelektrode dar [URL-3].

1.2.2 Redoxmessung

Bei der Redoxmessung wird in einem flüssigen System die Kapazität Elektronen aus einer chemischen Reaktion aufzunehmen oder abzugeben bestimmt. Die Wirkungsweise der Redoxelektrode ist ähnlich der der pH-Elektrode (siehe Formel 14). Die Redoxelektrode (häufig aus Platin oder Gold) fungiert je nach Lösung sowohl als Elektronendonator als auch –akzeptor. Die Referenzelektrode liefert ein stabiles Signal als Bezugspunkt [URL-4].

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)} \quad (14)$$

$a(Ox)$ gibt die Aktivität des Oxidanten und $a(Red)$ die Aktivität des Reduktanten an. Die Redoxspannung wird praktisch stromlos bestimmt. Daher ist die Bestimmung der Redoxspannung eine potenziometrische Messung [URL-5].

1.2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Als spezifische elektrische Leitfähigkeit bezeichnet man die Fähigkeit von Materialien, in einem angelegten elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden Strom zu transportieren. Kationen und Anionen leiten den Strom in Lösungen, Elektronen in Metallen. Die angelegte Spannung und der Strom werden durch das Ohm'sche Gesetz in Beziehung zueinander gesetzt. Der elektrische Leitwert G ergibt sich aus dem Kehrwert des Widerstandes und wird in der Einheit Siemens angegeben, siehe Formel 15 [Martens-Menzel, 2011; URL-6; Schäfer et al., 2012].

$$G = \frac{1}{R} \quad (15)$$

Die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung wird durch die Ionenanzahl und -beweglichkeit der Kationen und Anionen bestimmt [Gründler, 2004; WTW, 2012]. Grundlage bilden die Aktivitäten bzw. Konzentrationen der vorherrschenden Ionen in Lösung. Die Leitfähigkeit der Extraktionslösungen bei den Bodenproben wird durch die gelösten Anionen und Kationen – also auch durch den pH-Wert hervorgerufen. Die Höhe der Leitfähigkeit ist somit auch ein Maß für die Art und Menge der gelösten ionischen Komponenten.

1.2.4 Ionenchromatographie

Mithilfe der Ionenchromatographie können die Ionengehalte eines zu untersuchenden Elektrolyten aufgeklärt werden. Unter dem Begriff „Chromatographie“ versteht man allgemein eine Vielzahl von Trennverfahren, die auf der Verteilung der zu trennenden Komponenten zwischen einer bewegenden (mobilen) und einer ruhenden (stationären) Phase beruhen. Die Ionenchromatographie wurde 1975 von Small, Stevens und Baumann eingeführt. Innerhalb kürzester Zeit wurde sie zu einer vielseitigen Analysentechnik für Anionen und Kationen entwickelt [Weiß, 1991; Schäfer et al., 2012; Viehweger et al., 2010]. Der prinzipielle Aufbau eines Ionenchromatographen ist im nachfolgenden Schemata (Abbildung 7) dargestellt.

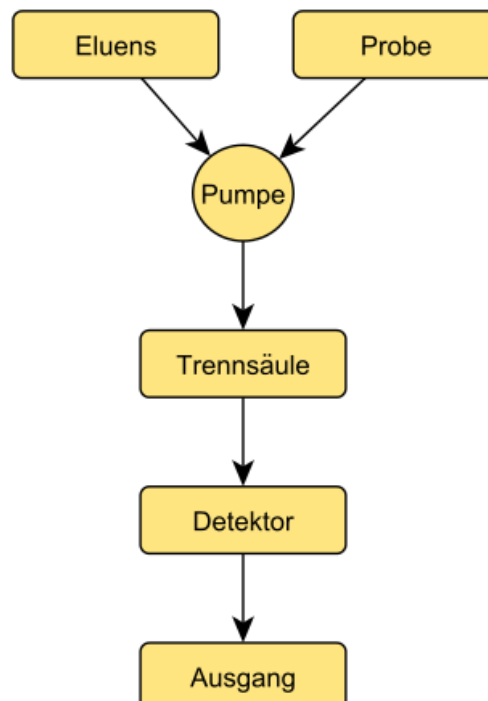


Abbildung 7: schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen nach [Weiß, 1991]

Die Pumpe dient der Beförderung der mobilen Phase (Eluens) durch das chromatographische System. Durch ein Injektionsventil wird die Probe aufgebracht und mithilfe der mobilen Phase zum Trennsystem transportiert. Daran angeschlossen folgt die analytische Trennsäule, welche den wichtigsten Bestandteil des Ionenchromatographen darstellt. Die Qualität der Analyse wird durch die Wahl der geeigneten stationären Phase maßgeblich bestimmt. In ihr finden die Austauschreaktionen statt. Der Detektor dient dem Nachweis der untersuchenden Spezies sowie der Quantifizierung. Meist wird in der Ionenchromatographie ein Leitfähigkeits-Detektor eingesetzt, wahlweise mit oder ohne Suppressorreaktion. Mithilfe des Suppressorsystems soll die Grundleitfähigkeit des Eluenten chemisch verringert sowie die zu analysierende Probe in eine stärker leitende Form überführt werden. Die chromatographischen Signale werden anschließend gegen die Zeit mittels eines Schreibers aufgetragen. Anhand der Auswertung der Peakfläche/-höhe kann das Ergebnis quantifiziert werden [Weiß, 1991].

Die Ionenaustausch-Chromatographie beruht auf dem Prozess des Ionenaustausches zwischen der mobilen Phase und den an Trägermaterialien (Harz) gebundenen geladenen funktionellen Gruppen. In der Kationen-Austausch-Chromatographie werden üblicherweise Sulfonsäuregruppen verwendet; bei der Anionenchromatographie Ammoniumgruppen. Aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten der Analyt-Anionen zu den funktionellen Gruppen kann eine Trennung der Komponenten erfolgen [Weiß, 1991; Schäfer et al., 2012; Viehweger et al., 2010]. In der folgenden Abbildung 8 ist der allgemeine Verlauf eines Chromatogramms aufgezeigt.

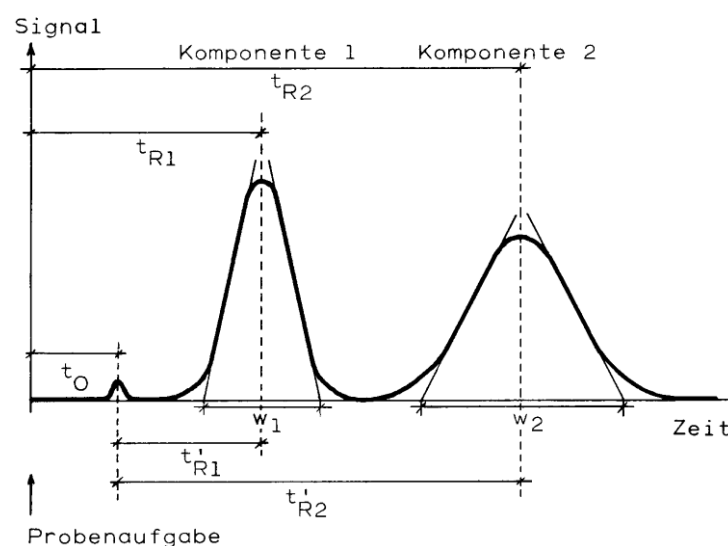


Abbildung 8: allgemeiner Verlauf eines Chromatogramms mit eingezeichneten Kenngrößen [URL-7]

Die Aufzeichnung des Signals nach einer chromatographischen Trennung gegen die Zeit (Elutionskurve) wird als Chromatogramm bezeichnet. Charakterisiert wird dieses durch die Zeitparameter der auftretenden Banden. t_0 wird als Totzeit bezeichnet und stellt die Zeitdauer dar, welche die mobile Phase benötigt um das Trennsystem zu durchlaufen. Die Retentionszeiten der einzelnen Peaks sind mit t_R dargestellt. Die Nettoretentionszeit t'_R wird durch die Differenz aus Retentionszeit und Totzeit gebildet. w beschreibt im Chromatogramm die Peakbasisbreite. Die Retentionszeit t_R gibt eine qualitative Aussage für die Analyten des Chromatogramms wieder. Bei unveränderten Bedingungen ist dieser Parameter konstant [Schäfer et al., 2012].

Zur Peakauswertung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Peakflächen-Auswertung eignet sich besonders für mittlere bis hohe Probenkonzentrationen. Sie gründet auf der direkten Proportionalität von der Fläche unter dem Substanzpeak zur Substanzmenge. Die Peakhöhen-Auswertung kann bei gleichbleibender Peakform zur Bestimmung der Analytkonzentration verwendet werden. Anwendbar ist dies nur für geringe bis mittlere Konzentrationen [Schäfer et al., 2012].

1.2.5 Atomabsorptionsspektroskopie

Ergänzend zur Ionenchromatographie wurde die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) eingesetzt, um Ionengehalte in Lösungen wie in Feststoffen zu untersuchen. Die Grundlage der Atomabsorptionsspektroskopie bilden Atome, die durch Anregung von Strahlenquanten geeignete Energie (Photonen) aufnehmen [Welz, 1975]. Jedes Atom kann jedoch nur ganz bestimmte Energiebeträge, also Strahlung bestimmter Wellenlängen, absorbieren. Die Änderung der Strahlungsintensität wird bei der Quantifizierung über die Extinktion mit der Zahl der Atome im Absorptionsraum in Beziehung gebracht. Daraus lässt sich die Konzentration der Atome in der Probe ableiten [Analytik Jena AG, 2007; Lajunen, 1992]. Als Grundlage für die quantitative Auswertung dient in der Atomabsorptionsspektroskopie das Lambert-Beer'sche Gesetz, siehe Formel 16.

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I_d} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (16)$$

Es besagt, dass die Extinktion A_λ der durchgestrahlten Schichtdicke d und der Konzentration c des absorbierenden Stoffes proportional ist. ε_λ ist hierbei der molare Extinktionskoeffizient, welcher spezifisch für das jeweilig untersuchte Element ist. Bei konstanten äußeren Bedingungen ist dieser jedoch eine konzentrationsunabhängige Stoffkonstante, die zur Charakterisierung der Absorption verwendet wird. Das Lambert-

Beer'sche Gesetz gilt allerdings nur für ideal verdünnte Lösungen und monochromatische Strahlung [Welz, 1975; Analytik Jena AG, 2007, Evans et al., 1998].

Im Wesentlichen enthält ein Atomabsorptionsspektrophotometer die in Abbildung 9 dargestellten Komponenten.

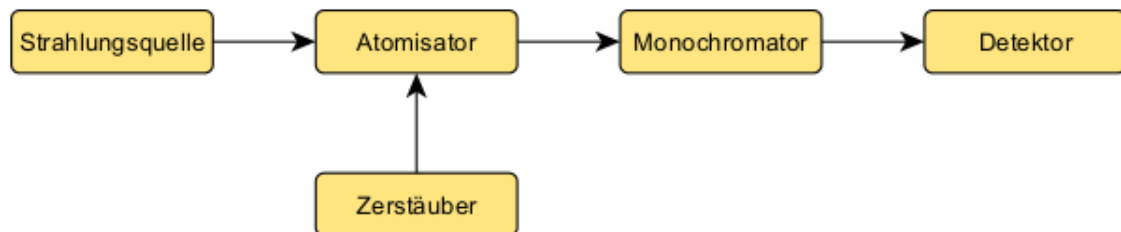


Abbildung 9: allgemeiner Aufbau eines Atomabsorptionsspektrophotometers

Als Zielanalyten dienten im Projekt die Elemente Aluminium und Eisen. In höheren Konzentrationen könnten sie einen Einfluss auf das Verhalten der Antimonelektrode haben. Aus diesem Grund wurden die Konzentrationen in den Bodenproben und in den wässrigen Aufschlämmungen bestimmt. Aluminium ist mit 8 % das dritthäufigste Element in der Erdkruste, nach Sauerstoff und Silizium. Es besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff und tritt hauptsächlich in Verbindungen, z.B. in Feldspäten, Glimmern und deren Verwitterungsprodukten, den Tonen auf. [Welz & Sperling, 1997]. Eisen ist eines der häufigsten Elemente der Erde. Sein Anteil wird auf 37 % im gesamten Erdball geschätzt, in den obersten 16 km der Erdkruste auf 5 %. Für tierische sowie pflanzliche Organismen ist es ein essentielles Spurenelement. Für Pflanzen ist Eisen ein wichtiger Mikronährstoff, da er die Photosynthese und die Bildung von Chlorophyll und Kohlenhydraten beeinflusst. [Welz & Sperling, 1997].

2 Zielstellung

Der pH-Wert ist einer der wichtigsten Variablen zur Beurteilung der Bodenqualität und zur Steigerung des Ertrags landwirtschaftlicher Kulturen. Bei zu hohen oder zu niedrigen pH-Werten kann es trotz einer ausreichenden Versorgung des Ackers mit Nährstoffen zur Verfehlung der Ertragsziele kommen. Durch die dosierte Verwendung von Kalk und geeigneten Düngern kann die Einstellung des gewünschten pH-Wertes durch den Landwirt ermöglicht werden. Allerdings unterliegt die räumliche Verteilung der Acidität des Bodens auf kleineren Ackerflächen starken Schwankungen, wie in Abbildung 10 zu erkennen ist.

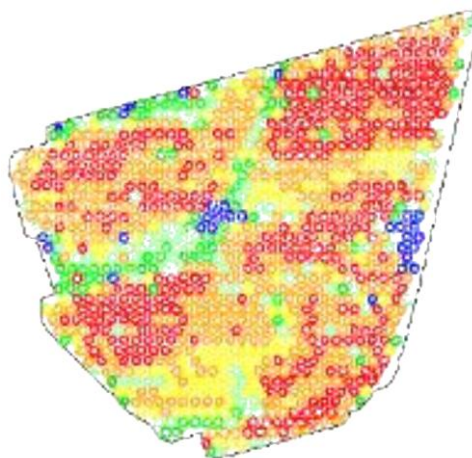


Abbildung 10: Unterschiede des Kalkungsbedarfs einer großen Ackerfläche (errechnet aus dem pH-Wert) mit einem Beprobungsraster von 25 m x 25 m [bereitgestellt von der Agri Con GmbH] (tiefrot: hoher Kalkungsbedarf; gelb: empfohlene Acidität des Bodens; blau: Überdosierung des Kalkdüngers)

Die deutlichen Unterschiede der pH-Wertverteilung auf der Ackerfläche sind nur durch eine angepasste orts aufgelöste Düngung reduzierbar. Die Probenahme erfolgt bisher meist manuell und eine anschließende Analyse des pH-Wertes muss zeitaufwändig in Analyselaboratorien nach DIN ISO 10390 durchgeführt werden. Aufgrund dessen wird ein Projekt zur „Entwicklung eines robusten Messsystems zur vor-Ort-Analytik des pH-Werts direkt bei der Bodenprobenahme im teilflächenbezogenen Ackerbau und Ableitung der P-Versorgung“ durchgeführt (ZIM-Förderung: KF2533702NT3). Der Projektpartner (Agri Con GmbH) bietet bereits ein automatisches Probenahmesystem zur orts aufgelösten, GPS-gesteuerten Beprobung von Ackerböden mittels eines Bodenstechers an, welches in Abbildung 11 gezeigt ist.



Abbildung 11: automatisiertes Probenahmemodul zur Beprobung von Ackerböden angekoppelt an ein geländegängiges Fahrzeug [Foto bereitgestellt von der Agri Con GmbH]

Das zu entwickelnde pH-Messmodul soll unmittelbar an die Einheit zur Probensammlung angeschlossen werden. Als pH-Messelektrode wird für die abrasive „Matrix“ Boden der Einsatz einer Antimonelektrode angestrebt. Vorbereitende Messungen und die Charakterisierung des Messverhaltens der Antimonelektrode sowie die Untersuchung von potenziellen Störeinflüssen sind Zielstellung dieser Arbeit. Dabei werden die Messergebnisse zwischen der Antimonelektrode und den Vorgaben der DIN ISO 10390 (Glaselektrode) betrachtet. Ein weiterer Aspekt der Untersuchung sind die Matrixeffekte auf die Antimonelektrode, potenziell hervorgerufen durch die Extraktionslösungen und die verschiedenen Bodenzusammensetzungen. Weiterhin sind das Ansprechverhalten sowie die Potenziallage der Sb-Elektrode zu überprüfen. Zur Verwendung der Elektrode im Feldbetrieb wird außerdem der Einfluss des Verhältnisses des Aufschlammungsvolumens zur geeigneten Extraktionslösung näher untersucht werden, um eine Reduzierung der Chemikalienmengen während des Einsatzes auf dem Feld zu erzielen.

3 Material

Die für diese Arbeit verwendeten Materialien und Geräte sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

3.1 Chemikalien

In Tabelle 2 sind die verwendeten Chemikalien aufgeführt. Das Reinstwasser wurde den Reinstwasseranlagen RWA 2010 und TKA Smart2Pure entnommen. Die Leitfähigkeit beträgt ca. 0,1 $\mu\text{S/cm}$ und 0,06 $\mu\text{S/cm}$.

Tabelle 2: verwendete Chemikalien

Chemikalie	Charge oder Lot.- Nr.	Reinheitsgrad	Firma
Calciumchlorid	360161949	$\geq 97 \%$	Carl Roth GmbH + Co. KG
Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat	2340	$\geq 99,5 \%$	Riedel-de Haën
Eisen(III)-sulfat-Hydrat	SLBG0773V	21-23 % Fe	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Fluorwasserstoffsäure 48%		p. a.	Merck KGaA
Kaliumchlorid	250159093 34359873 433206547	p. a. (99,5 %)	Carl Roth GmbH + Co. KG
Kaliumdihydrogenphosphat			Reanal Budapest
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat	29571979	$> 99 \%$	Carl Roth GmbH + Co
Kaliumhexacyanoferrat(III)		$\geq 99,5 \%$	VEB Kali-Chemie
Kaliumhydrogenphthalat	1331-11-742290-0	99,9 %	Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice
Magnesium-Matrixmodifier	B0432013008		Merck KGaA

Chemikalie	Charge oder Lot.- Nr.	Reinheitsgrad	Firma
Natriumhydroxid-Konzentrat für 1 Liter 1 M Natriumhydroxid	Order Nr.: 38215		Riedel-de Haën
Natriumtetraborat-10-Hydrat		chemisch pur (≥ 99,5 %)	Bolab GmbH Bonn
Salpetersäure 65 %	Z185241948	Suprapur	Merck KGaA
Salzsäure-Konzentrat für 1 Liter 1 M Salzsäure	Order Nr.: 38282		Riedel-de Haën
Salzsäure rauchend 37 %	404960/1 34600	p. a.	Fluka Chemie AG
Single-Element AAS-Standard-Solution ROTI® STAR Eisen (1000 mg/L)	Z00930		Carl Roth GmbH & Co. KG
Single-Element AAS-Standard-Solution ROTI® STAR Aluminium (1000 mg/L)	Y80070		Carl Roth GmbH & Co. KG

3.2 Bodenproben

Die verwendeten Bodenproben wurden sowohl vom Projektpartner (Agri Con GmbH) erhalten als auch eigenständig auf verschiedenen Feldern entnommen.

Tabelle 3: Bodenproben vom Projektpartner (Agri Con GmbH)

Charge	angegebener pH-Bereich
8599-648	sauer
8649-91	sauer
20150-58	basisch
20159-64	basisch
20165-82	basisch

Tabelle 4: eigenständig entnommene Bodenproben

Bezeichnung	Fundort	Anbau	Bodengruppe (Fingerprobe)
Ackerboden 1	Meinsberg: Kurt Schwabe Straße, gegenüber des Kurt-Schwabe- Instituts	Weizen	KA5: Ut2/Ut3 LUFA: 3
Ackerboden 2	B 437: 3 km östlich des Zentrums der Stadt Varel, nördlich der Bundesstraße	Hafer	KA5: T1 LUFA: 5
Ackerboden 3	Gemeinde Stauchitz: Alte Poststraße, Richtung Pösig	Raps	KA5: Su2 LUFA: 1

3.3 Elektroden

Tabelle 5: verwendete Elektroden

Bezeichnung	Hersteller	Charakteristika
Glaselektroden (GA-01 bis GA-03)	Kurt-Schwabe-Institut	A-Glas, dicke Membran, Innenpuffer pH 7,0
Antimonelektrode	Kurt-Schwabe-Institut	metallisches Antimon, kaltgeschleuderte Halbkugel in einem Edelstahlkörper
ISFET-pH-Sensor: Durafet pH Electrode	Leeds + Northrup	
Redoxelektrode	Kurt-Schwabe-Institut	Platindraht mit einer kleinen Platinkugel
Solid-State Referenzelektrode	Kurt-Schwabe-Institut	Ag/AgCl-Basis

3.4 Verbrauchsmaterial

Tabelle 6: verwendetes Verbrauchsmaterial

Produkt	Bezeichnung	Charge oder Lot.- Nr.	Firma
Probengefäß	Probengefäß für IC Sample Processor, 11 mL, Außen-Ø 17 mm	Bestellnr.: 6.2743.057	Metrohm
Spritze	Einmalspritze Inkjet 10 mL	7H27048	B. Braun
Spritzenvorsatzfilter	Chromafil®- Spritzenvorsatzfilter RC; Porengröße 0,2 µm; Ø 25 mm	31029002	Carl Roth GmbH + Co. KG
Wasserschleifpapier	Waterproof Silicon Carbide Paper FEPA P # 2400		Struers

3.5 Geräte

Tabelle 7: verwendete Geräte

Gerät	Modell	Firma
Atomabsorptionsspektrometer	novAA 400	analytik jena
Ionenchromatograph	850 Professional IC	Metrohm
Ionenchromatograph Dosiereinheit	800 Dosino	Metrohm
Ionenchromatograph Anionensäule	Metrosep A Supp 7 – 250/4.0	Metrohm
Ionenchromatograph Kationensäule	Metrosep C 4 – 150/4.0	Metrohm

Gerät	Modell	Firma
Ionenchromatograph Probenteller	858 Professional Sample Processor	Metrohm
Leitfähigkeitsmesszelle	Microprocessor Conductivity Meter LF 3000	WTW
Leitfähigkeitsmesszelle Thermometer	TFK 150	WTW
Mikrowelle	One Touch Technology, Mars 6	CEM
pH-Meter	764 Multi-Calimatic	Knick

4 Methoden

4.1 Kalibrierung

Zur Kalibrierung der pH-Elektroden wurden verschiedene Pufferlösungen hergestellt. Die Zusammensetzungen der Puffer sind in der nachfolgenden Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Pufferlösungen

pH-Wert der Pufferlösung	Zusammensetzung
pH 2	0,01 M HCl
pH 4,01	0,05 M $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$
pH 5,4	96,9 % 0,067 M KH_2PO_4 3,1 % 0,067 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
pH 6,86	0,025 M KH_2PO_4 0,025 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
pH 7,2	39 % 0,067 M KH_2PO_4 61 % 0,067 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
pH 7,6	13 % 0,067 M KH_2PO_4 87 % 0,067 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
pH 8,0	5,5 % 0,067 M KH_2PO_4 94,5 % 0,067 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
pH 9,18	0,01 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
pH 12	0,01 M NaOH

Für die pH-Wert-Messung mit den Glaselektroden und der Antimonelektrode wurde die Solid-State Referenzelektrode als Bezugselektrode verwendet. Der ISFET-pH-Sensor besitzt eine integrierte Referenzelektrode. Zur Kalibrierung der Elektroden wurde zehn Minuten lang in unterschiedlichen Pufferlösungen das Potenzial gemessen. Dabei wurden die Elektroden vorher sowie zwischen den Lösungswechseln gut mit Reinstwasser gespült. Die Messwerte wurden alle zehn Sekunden aufgenommen und die Ergebnisse in einer Kalibriergerade dargestellt.

4.2 Bodenartbestimmung

Die Bodenartbestimmung wurde nach DIN 19682-2 von 2007 (Bodenbeschaffenheit – Felduntersuchungen – Teil 2: Bestimmung der Bodenart) vorgenommen. In Tabelle 23 im Anhang ist das Prinzip zur Bodenartbestimmung mittels der Fingerprobe aufgezeigt. Dabei wurde zuerst eine Zuordnung zu den ersten vier Schlüsseln getroffen, der dann zu einer sich anschließenden verfeinerten Prozedur zur Beprobung des Bodens führte. Damit konnte dann die genaue Zuordnung erfolgen.

4.2 DIN-Messung des pH-Wertes von Bodenproben

Die pH-Messung der Bodenproben erfolgte nach DIN ISO 10390. Dazu mussten die Bodenproben bei max. 40 °C getrocknet werden und anschließend mittels eines Siebs mit Öffnungen von 2 mm von den Grobbestandteilen getrennt werden. Als repräsentative Untersuchungsprobe mussten mindestens 5 mL des Bodens mit einem Messlöffel entnommen werden. Dieser Untersuchungsprobe wurde das Fünffache des Probenvolumens an Wasser, an 1 molarer Kaliumchloridlösung oder an 0,01 molarer Calciumchloridlösung hinzugefügt. Die entstandene Suspension musste mit einem Mischgerät 60 Minuten (± 10 Minuten) kräftig durchmischt werden. Anschließend wurde mithilfe einer Glaselektrode das Potenzial für zehn Minuten ermittelt (jeweils ein Messwert jede Sekunde). Anhand der Tabelle 24 im Anhang konnte die Wiederholpräzision der pH-Messung laut DIN ISO 10390 ermittelt werden.

4.3 Messung des Redoxpotenzials

Zur Messung des Redoxpotenzials der Bodensuspensionen wurde eine Platin-Redoxelektrode verwendet. Diese wurde mit Hilfe der Solid-State Elektrode referenziert und vor der Messung mit Reinstwasser gespült. Durch die Benetzung der Platinkugel und des Drahtes bis zum Glaskörper konnte das Redoxpotenzial der Lösung ermittelt werden. Als übliche Messzeit dienten zehn Minuten.

4.4 Standardadditionsverfahren

Das Standardadditionsverfahren wurde sowohl mit Salzsäure und Natronlauge durchgeführt. Als Vorlage dienten 50 mL der Extraktionslösungen aus der DIN ISO 10390 sowie deren Aufschlämmungen mit Bodenproben. Weiterhin wurden die Grundlösungen zum Teil auch mit Redoxsystemen wie Eisensulfat oder einer Mischung aus Kaliumhexacyanoferrat(II) und Kaliumhexacyanoferrat (III) versetzt. Die Zusammensetzungen der Vorlagen sind in der nachfolgenden Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Zusammensetzungen der verschiedenen Vorlagelösungen

Vorlage	Zusammensetzung
nur Extraktionslösung	50 mL H ₂ O, 1 M KCl oder 0,01 M CaCl ₂
Boden mit Extraktionslösung	4,5 mL Bodenprobe 45,5 mL Extraktionslösung
Boden mit Eisensulfat und Extraktionslösung	4,5 mL Bodenprobe 1 mL $5 \cdot 10^{-3}$ M Fe ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung 44,5 mL Extraktionslösung
Boden mit Kaliumhexacyanoferrat(II/III) und Extraktionslösung	4,5 mL Bodenprobe 1 mL ($2,5 \cdot 10^{-2}$ M K ₄ [Fe(CN) ₆]-Lösung + $2,5 \cdot 10^{-2}$ M K ₃ [Fe(CN) ₆]-Lösung) 44,5 mL Extraktionslösung

Vorbereitend wurden die Extraktionslösungen, welche zur basischen Aufstockung verwendet wurden, eine Stunde mit Stickstoff begast, um die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid zu verhindern und schon gelöstes CO₂ zu vertreiben. Zur Einstellung des Potenzials der Vorlage wurde 15 Minuten in der reinen Grundlösung gemessen. Jede Messung wurde unter CO₂-Ausschluss durchgeführt. Darauf folgend wurde alle fünf Minuten die jeweilige Aufstockungslösung zur Vorlage addiert. Das Zugabevolumen sowie die Konzentration der Aufstockungslösungen sind in Tabelle 10 aufgeschlüsselt.

Tabelle 10: Regime für die Zugabe der Aufstockungslösungen

Zugabe Säure bzw. Base [μL]	Lösung	Zugabe HCl theoretisch resultierender pH	Zugabe NaOH theoretisch resultierender pOH
50	0,01 M	5,00	9,00
50	0,01 M	4,70	9,30
100	0,01 M	4,40	9,60
300	0,01 M	4,00	10,00
500	0,01 M	3,71	10,29
1000	0,01 M	3,41	10,59
300	0,1 M	3,02	10,98
500	0,1 M	2,73	11,27

1000	0,1 M	2,43	11,57
300	1 M	2,03	11,97
500	1 M	1,74	12,26
1000	1 M	1,44	12,56
4000	1 M	1,00	13,00
7000	1 M	0,71	13,29

4.5 Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmesszelle durchgeführt. Diese wurde zuvor 15 Minuten in Reinstwasser bis zur Einstellung eines konstanten Wertes messbereit gemacht. Die Referenztemperatur wurde je nach Lösungstemperatur auf 20 °C oder 25 °C eingestellt. Daraufhin konnte ein Messwert bei vollständiger Benetzung der Leitfähigkeitsmesszelle nach ca. zwei Minuten ermittelt werden.

4.6 Ionenchromatographie

Zur Probenvorbereitung wurde ein Teil Bodenprobe mit neun Teilen Reinstwasser oder ein Teil Bodenprobe mit einem Teil 0,1 M HCl und acht Teilen Reinstwasser vermengt. Nach einstündiger kräftiger Durchmischung wurde die Suspension mittels eines 0,2 µm Spritzenvorsatzfilters von größeren Partikeln befreit. Vor jeder Messung der Bodenproben wurde der Ionengehalt des Reinstwassers bestimmt und später vom Ergebnis der Bodenproben abgezogen. Die Bodenlösungen wurden innerhalb des ionenchromatographischen Prozesses vom Gerät um Faktor zehn verdünnt.

4.7 Mikrowellenaufschluss

Zum Mikrowellenaufschluss einer Bodenprobe wurde die vordefinierte One Touch Methode Clay des CEM zum Bodenaufschluss ausgewählt. In zwei Hohlgefäße wurden jeweils 0,2 g Bodenmaterial, 5 mL 48 % Fluorwasserstoffsäure, 3 mL 65 % Salpetersäure und 1 mL 37 % rauchende Salzsäure gegeben. Diese wurden laut Temperaturregime 15 Minuten mit linearer Temperaturerhöhung auf 200 °C erhitzt. Daran angeschlossen folgten eine zehnminütige Haltezeit bei 200 °C und eine dreißigminütige Abkühlungsphase. Abschließend wurden die Aufschlüsse jeweils auf 50 mL mit Reinstwasser aufgefüllt und den weiteren Analysen zugeführt.

4.8 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie wurde zur Bestimmung von gelöstem Eisen und Aluminium in verschiedenen Bodensuspensionen und zur Analyse der schwerlöslichen Komponenten im Boden verwendet. Als Ausgangslösungen dienten der Mikrowellenaufschluss sowie eine Suspension aus 2 g einer Bodenprobe des Ackerbodens 1 mit 1 mL 0,1 M HCl angesäuert und mit Reinstwasser auf 1 L aufgefüllt. Die Analyse der Aufschlusslösungen erfolgte mithilfe der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie und die der Bodensuspensionen mit der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie. Vorbereitend wurde bei der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie die jeweilige Methode für das zu bestimmende Element aufgerufen um Parameter, wie die Hauptmesslinie, Spaltbreite, Flammenart, das C/O-Verhältnis, den Brenngasfluss sowie die Brennerhöhe auszulesen. Als Voreinstellung wurden drei Messzyklen, aus denen der Mittelwert bestimmt wird, und ein Leerzyklus gespeichert. Die Single-Element AAS-Standard-Lösungen für Eisen und Aluminium (1000 mg/L) wurden mit einprozentiger Salpetersäure auf 100 mg/L verdünnt. Für die Kalibrierlösungen wurden verschiedene Verdünnungen (Fe: 0-1 mg/L; Al: 0-100 mg/L) mit jeweils 5 mL 0,1 % KCl hergestellt und mit 1 %iger HNO_3 auf 50 mL aufgefüllt. Als Flammenart wurde bei der Eisenbestimmung die Acetylen-Luft-Flamme und bei der Detektion des Aluminiums die Acetylen-Lachgas-Flamme (mit Untergrundkorrektur) eingesetzt. Nach der Flammenoptimierung erfolgte die Kalibrierung mittels der Verdünnungsreihe. Der Mikrowellenaufschluss wurde für die Eisenbestimmung um den Faktor 50 und für die Aluminiumdetektion um den Faktor zehn verdünnt. Die Analyse des leicht angesäuerten Bodens wurde mit der Graphitrohrtechnik ausgeführt. Mittels der Wahl der geeigneten Methode wurden Hauptmesslinie, Pyrolyse-Temperatur, Atomisierungs-Temperatur sowie deren Anstieg, Haltezeit und Spülgas abgerufen. Aus den Single-Element AAS-Standards wurden Lösungen mit 100 mg/L und daraus Lösungen mit 25 µg/L Eisen oder Aluminium mithilfe von 0,5 %iger Salpetersäure hergestellt. Die Kalibration wurde automatisch anhand der Verdünnung des 25 µg/L Standards durchgeführt. Als Diluent und Blindwert wurde 0,5 %ige HNO_3 -Lösung verwendet; als Modifier 5 µL einer 0,05 %igen Lösung $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Für Fe wurden eine Pyrolyse-Temperatur von 1100 °C und eine Atomisierungs-Temperatur von 1850 °C gewählt. Für Al wurden eine Pyrolyse-Temperatur von 1200 °C und eine Atomisierungs-Temperatur von 2300°C gewählt. Zur Messung wurde aus jeweils drei Messzyklen ein Mittelwert gebildet. Die angesäuerten Bodenlösungen konnten unverdünnt vermessen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Elektrodenkalibrierung

Die Elektrodenkalibrierung ist ein wichtiges Mittel zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit einer Elektrode. Verschiedene wichtige Parameter wie z.B. Ansprechverhalten, Messgenauigkeit und Langzeitstabilität der Sensorcharakteristika können dadurch überprüft werden.

5.1.1 Messgenauigkeit und Langzeitstabilität

Die Stabilität des Messsignals und die damit verbundene Messgenauigkeit sind für den langfristigen in-situ Einsatz auf dem Feld von großer Bedeutung. In Tabelle 11 sind statistische Parameter der in definierten Abständen durchgeführten Dreipunkt-kalibrierungen dargestellt. Für die Glaselektrode, den ISFET-pH-Sensor und die Antimonelektrode wurden jeweils zehn Messpotenziale (siehe Tabelle 25 im Anhang) der pH-Werte 4,01, 6,86 und 9,18 als Stichprobe ausgewählt. Die verschiedenen Messpotenziale wurden über einen Zeitraum von sechs Monaten akquiriert. Als statistische Parameter wurden Mittelwert, Minimum, Maximum sowie Standardabweichung berechnet.

Tabelle 11: Statistische Auswertung über die pH-Werte der Dreipunktkalibrierung verschiedener Elektroden mit $n = 10$ [die Berechnung der Standardabweichung in pH-Einheiten erfolgte mit Hilfe der Elektrodensteilheiten aus den gemittelten Kalibriergeraden (siehe Abbildung 12)]

n = 10	Glaselektrode			Antimonelektrode			ISFET-pH-Sensor		
	4,01	6,86	9,18	4,01	6,86	9,18	4,01	6,86	9,18
Mittelwert [mV]	188,3	21,0	-107,4	-174,4	-341,0	-445,9	210,9	46,5	-79,1
Minimum [mV]	185,2	18,5	-110,7	-177,8	-343,9	-449,8	207,4	43,4	-85,8
Maximum [mV]	191,4	23,8	-101,7	-170,8	-336,1	-442,3	214,3	50,2	-76,1
Standard-abweichung [mV]	2,15	1,76	2,65	2,46	2,80	2,33	2,25	2,37	3,02
Standard-abweichung [pH]	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05

Im Anhang sind in Abbildung 36, Abbildung 37 und Abbildung 38 die Box-Whisker-Plots der drei Elektroden aufgezeigt. Bei der Betrachtung der Mittelwerte mit ihrem entsprechenden Minimum und Maximum konnten sehr geringe Potenzialunterschiede ermittelt werden. Die Standardabweichungen betrugen bei keiner Elektrode mehr als 0,05 pH-Einheiten. Für eine Messgenauigkeit von ungefähr 0,4 pH-Einheiten im Feldeinsatz ist die Antimonelektrode somit geeignet. Anhand ihrer geringen Standardabweichung nach dem Einsatz in über 150 Bodenlösungen kann auch auf eine ausreichende Langzeitstabilität der Elektrode geschlossen werden. Unterstützend wirkt die stetige Abrasion der obersten Elektrodenschicht durch die Bodenpartikel, welches die Elektrode vor Verunreinigungen schützt und die Oberfläche ständig erneuert.

Aus der Tabelle 11 konnten die gemittelten Potenziale gegen den pH-Wert aufgetragen und die gemittelten Elektrodenfunktionen über den gesamten Messzeitraum errechnet werden (siehe Abbildung 12).

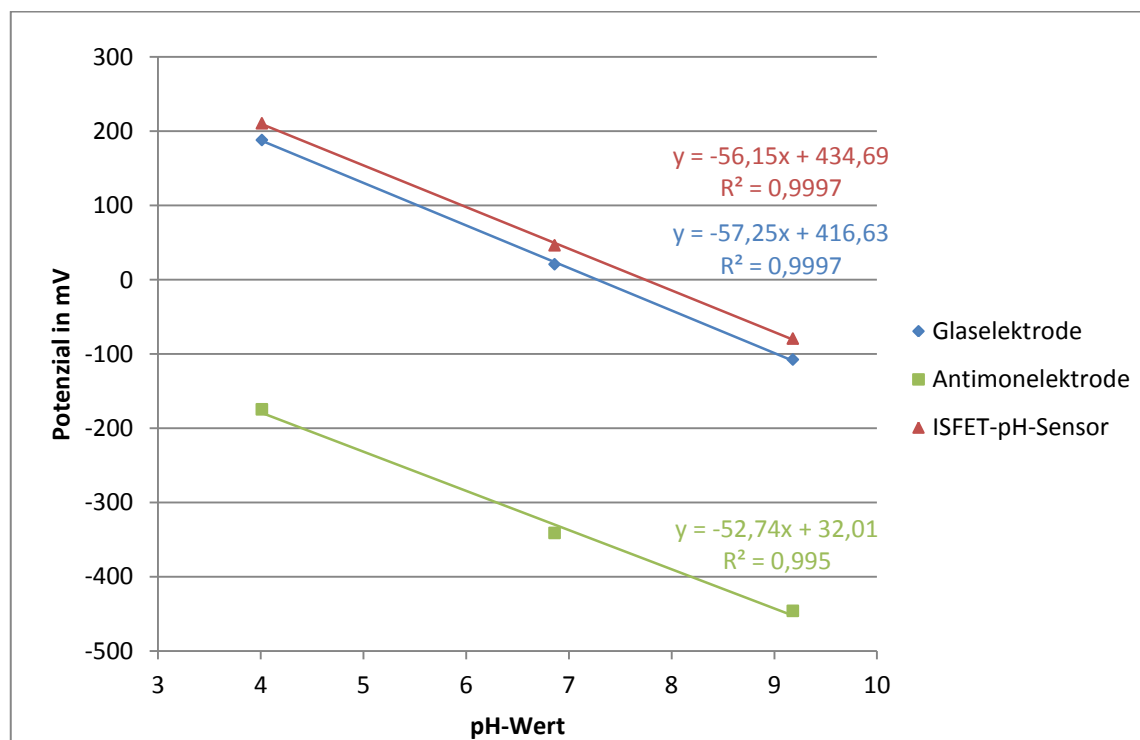


Abbildung 12: Kalibriergeraden aus den Mittelwerten aus Tabelle 11

Für die Glaselektrode wurde die höchste Elektrodensteilheit von -57,25 mV/pH ermittelt. Da die ideale Nernst-Steilheit bei -57,2 mV/pH für 20 °C liegt, kann von einer nahezu idealen Steilheit der Glaselektrode ausgegangen werden. Auch für den ISFET-pH-Sensor ist mit -56,15 mV/pH eine sehr gute Steilheit erhalten worden. Die mittlere

Elektrodensteilheit der Antimonelektrode ist mit $-52,74 \text{ mV/pH}$ 8 % unterhalb des Nernst-Faktors. Bei diesem Elektrodentypen sind jedoch laut Bates Empfindlichkeiten zwischen -50 mV/pH und -59 mV/pH akzeptabel und für die Aufgabenstellung ausreichend [Bates, 1961].

In Abbildung 13 ist das Ansprechverhalten der verwendeten Glaselektrode, Antimon-elektrode und des ISFET-pH-Sensors in den sechs Pufferlösungen dargestellt. Dazu wurde in jeder Lösung das Potenzial über einen Zeitraum von zehn Minuten verfolgt.

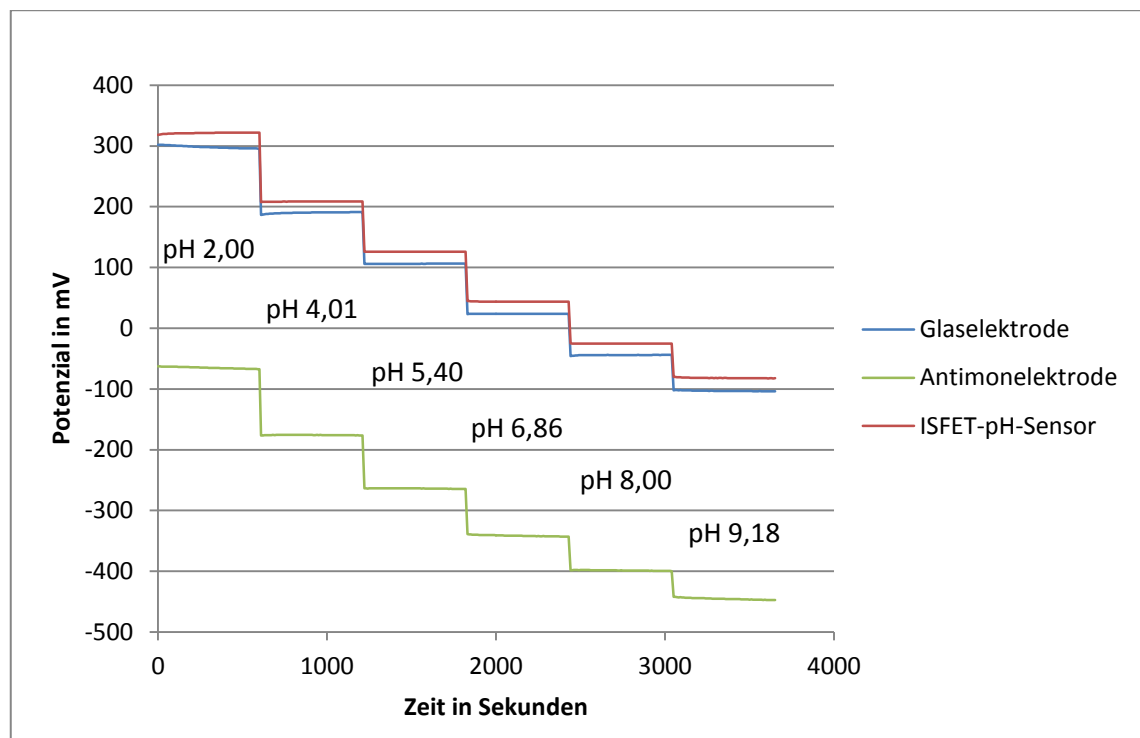


Abbildung 13: Messungen des Ansprechverhaltens der Elektroden in unterschiedlichen Puffersystemen

Bei jedem Elektrodentyp ist das Ansprechverhalten auf die unterschiedlichen Puffersysteme sehr schnell und drifffrei. Im Zusammenhang mit den ermittelten Elektrodensteilheiten kann eine hohe Messpräzision für die Elektroden vorausgesagt werden.

5.1.2 Auswirkung der Polierung auf die Steilheit der Antimonelektrode

Die Metallelektroden zeigen eine ausgezeichnete Präzision und Reproduzierbarkeit [Bates, 1961]. Durch verschiedene Vorbehandlungen wie Polieren, Abschaben, Bürsten und Ätzen kann die Elektrodenoberfläche gesäubert und in einen frisch oxidierten Zustand gebracht werden. Dieses soll die Sicherheit der Messung erhöhen [Bates, 1961; Parks & Beard, 1933; Stock et al., 1958]. In der Tabelle 12 sind die

Potenziale der Antimonelektrode bei definierten pH-Werten vor und nach der Polierung aufgezeigt.

Tabelle 12: Potenziale der Antimonelektrode bei bestimmten pH-Werten vor und nach Polierung mit feinkörnigem Schmirgelpapier

		4,01	6,86	9,18
Versuch 1	vorher	-171,1	-341,7	-447,4
	nachher	-174,4	-341,0	-444,9
Versuch 2	vorher	-175,8	-342,0	-444,5
	nachher	-175,8	-342,7	-447,8

Durch das Behandeln der Elektrodenoberfläche der Antimonelektrode mithilfe des feinkörnigen Schleifpapiers (Körnung 2400) können Verschmutzungen von deren Oberfläche entfernt werden. Daraufhin wird eine neue Oxidationsschicht gebildet. Anhand der Tabelle ist erkennbar, dass sich die Potenziale durch das Polieren der Oberfläche nicht gravierend veränderten. Daher beeinflusst eine solche Vorbehandlung das Messergebnis nur marginal. Da die Bodenaufschlammung wie ein abrasives Medium wirkt, kann angenommen werden, dass die Elektrode im in-situ Einsatz einer dauerhaften „Polierung“ ausgesetzt wird. Dieser Effekt kann gleichzeitig zur Säuberung und Aufrechterhaltung der Messgenauigkeit der Antimonelektrode dienen, da fortwährend eine neue Oxidationsschicht mithilfe des Luftsauerstoffs gebildet wird.

5.1.3 hochaufgelöste Kalibrierung der Antimonelektrode

Der Abbildung 12 ist zu entnehmen, dass die Antimonelektrode die geringste Steilheit im Vergleich zur idealen Nernst-Steilheit von $-57,2 \text{ mV/pH}$ bei 20°C besaß. Auch der Korrelationskoeffizient wurde immer niedriger als die der Glaselektrode oder des ISFET-Sensors ermittelt. Zur genaueren Untersuchung wurde daher eine im basischen höher aufgelöste Kalibriergerade erstellt. In Abbildung 14 ist die Kalibrierung von Glas- und Sb-Elektrode dargestellt. Für die Glaselektrode wurde eine vollständige Kalibriergerade von pH 2 bis pH 9,18 angefertigt (blau). Bei der Antimonelektrode wurde hingegen eine vollständige Kalibriergerade über alle pH-Werte (schwarz) sowie zwei getrennte Kalibriergeraden von pH 2 - 7,2 (grün) und von pH 7,2 - 9,18 (grün) dargestellt. Die rot gestrichelte Markierung kennzeichnet den pH-Wert 7,2.

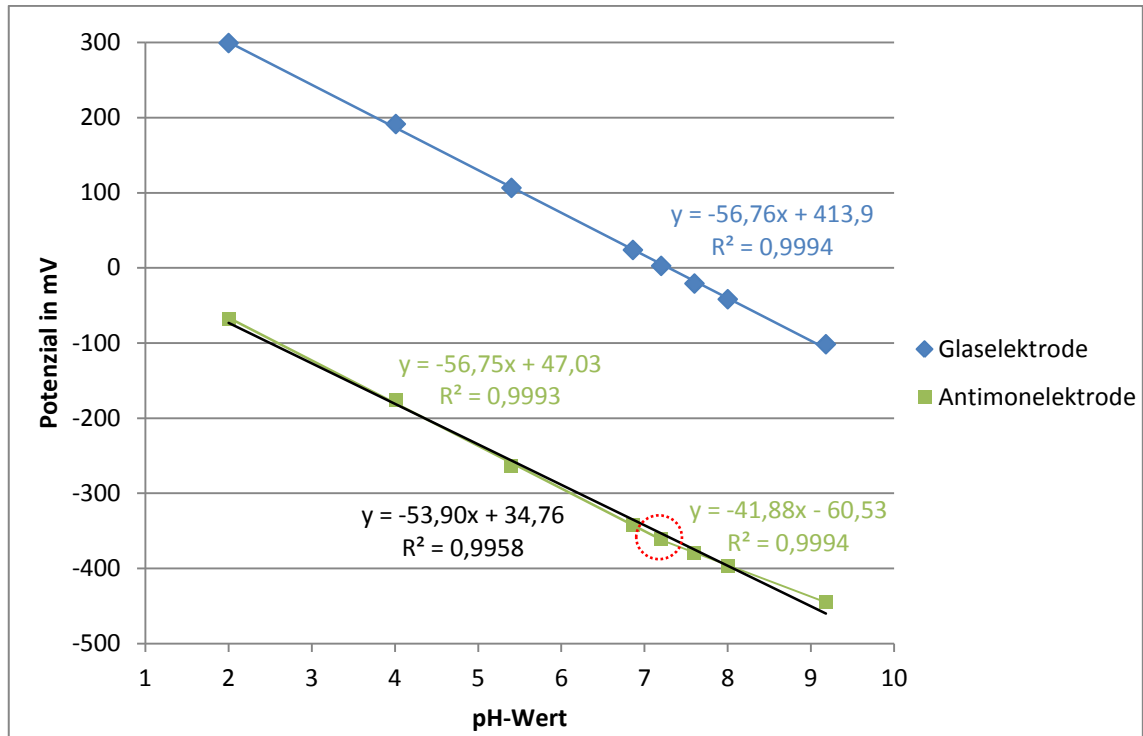


Abbildung 14: hochaufgelöste Kalibriergerade der Glaselektrode und Kalibriergeraden der Antimonelektrode (blau = Kalibriergerade über alle Werte der Glaselektrode; schwarz = Kalibriergerade über alle Werte der Antimonelektrode; grün = geteilte Kalibriergeraden der Antimonelektrode von pH 2,00 – 7,20 und pH 7,20 – 9,18)

Die Kalibriergerade der Glaselektrode zeigt einen guten Korrelationskoeffizienten von 0,9994 über den gesamten Bereich. Die Elektrodensteilheit liegt geringfügig unterhalb der theoretischen Nernst-Steilheit. Betrachtet man die vollständige Kalibriergerade der Antimonelektrode, so wird ein geringerer Korrelationskoeffizient beobachtet. Ebenso ist die Elektrodensteilheit deutlich geringer, als bei der Glaselektrode. Der letzte Messwert bei pH 9,18 weicht klar von der Kalibriergeraden ab. In Abbildung 15 ist die Abweichung für die Sb-Elektrode deutlich zu erkennen. Bei Betrachtung der Messwerte von pH 2 bis pH 7,2 konnte eine Steilheit von -56,75 mV/pH errechnet werden. Diese Elektrodensteilheit kommt der idealen Steilheit sehr nahe. Ebenso steigt der Korrelationskoeffizient auf das Niveau der Glaselektrode an. Wird die Teilgerade von pH 7,2 bis pH 9,18 betrachtet so konnte ebenfalls ein sehr guter Korrelationskoeffizient, vergleichbar mit dem der Glaselektrode, erhalten werden. Allerdings sank im basischen pH-Bereich die Elektrodensteilheit stark ab auf einen Wert von -41,88 mV/pH. Dieser Effekt wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben [Bates, 1961; Stock et al., 1958]. Für eine hohe Messgenauigkeit muss diese Abweichung im alkalischen Bereich bei der Kalibrierung berücksichtigt werden. Dadurch kann die

reduzierte Steilheit innerhalb der Kalibriergeraden ermittelt, zur Berechnung der Messwerte herangezogen werden und damit die Genauigkeit der Resultate erhöhen (siehe Abbildung 15).

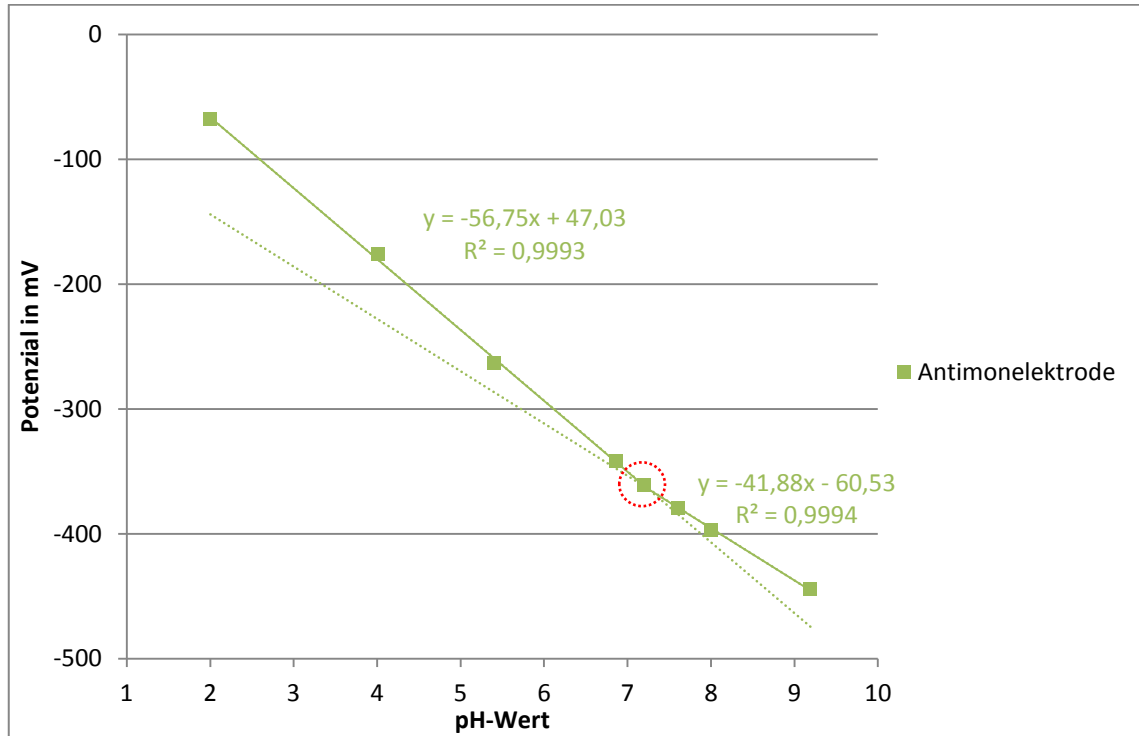


Abbildung 15: getrennte Kalibriergeraden der Antimonelektrode

Die Ursache für die geringere Elektrodensteilheit im alkalischen Bereich konnte bisher nicht geklärt werden.

5.1.4 Untersuchung des Ansprechverhaltens der Elektroden auf Puffer- und Salzlösungen

Zur Untersuchung des Ansprechverhaltens der Elektroden auf die Extraktionslösungen wurden an eine Dreipunktkalibrierung die Messungen der Kaliumchlorid- und Calciumchlorid-Extraktionslösung angeschlossen. Die Abbildung 16 verdeutlicht das Ansprechverhalten von Glas- und Antimonelektrode sowie des ISFET-pH-Sensors auf die unterschiedlichen Lösungen.

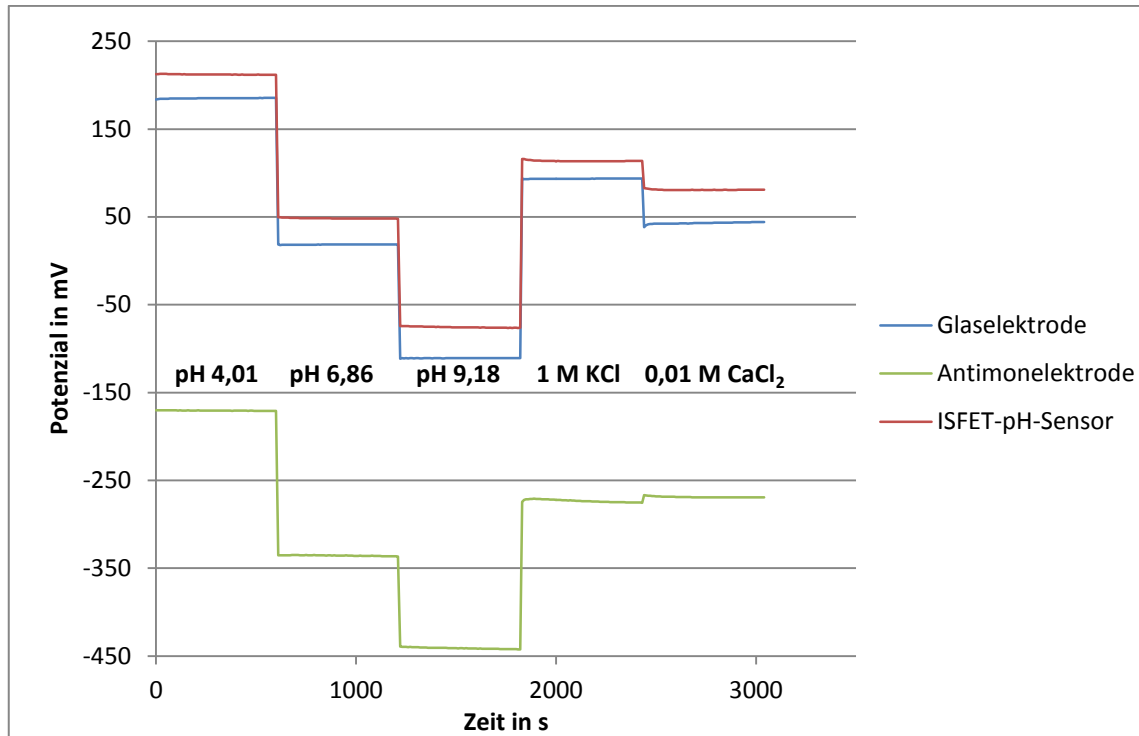


Abbildung 16: Messung des Ansprechverhaltens der Elektroden in unterschiedlichen Lösungen

Zur Sicherstellung der Messfähigkeit der Elektroden wurde zuerst eine Dreipunktkalibrierung durchgeführt. Anhand der erhaltenen Plateaus kann ein schnelles Ansprechverhalten für alle Elektroden beobachtet werden. Unterschiede wurden bei der Messung der Extraktionslösungen sichtbar. Für die Glaselektrode sowie den ISFET-pH-Sensor konnte ein niedrigerer pH-Wert für die Kaliumchloridlösung gemessen werden (pH 5,59 und 5,74), als für die Calciumchloridlösung (pH 6,46 und 6,33). Bei der Messung mit der Sb-Elektrode konnte nur ein äußerst geringer pH-Unterschied zwischen den beiden Salzlösungen festgestellt werden, die CaCl_2 -Lösung (pH 5,79) war sogar geringfügig saurer als die KCl-Lösung (pH 5,90). Daher ist von einem Matrixeffekt der Extraktionslösungen auf die Sb-Elektrode auszugehen. Dies ist bei den Bodenmessungen mit der Antimonelektrode zu berücksichtigen. Daher sollen die vorbereitenden Kalibrierungen auch unter Ausschluss von Kaliumchlorid durchgeführt werden. King beschreibt weiterhin, dass bei der Verwendung von verschiedenen Puffern mit und ohne KCl-Zusatz eine Differenz von 0,40 pH-Einheiten zwischen den Kurven zu vermerken ist. Dies stellt den Salzfehler der Antimonelektrode dar [King, 1933]. Laut Best besitzen die im Boden normalerweise vorhandenen niedriger konzentrierten Salze ebenso keinen Effekt auf die Anwendung der Antimonelektrode. Durch die Zugabe von hinreichend viel

Kaliumchlorid wird der pH-Wert erhöht. Ursache dafür könnte laut Best das sich bildende SbOCl sein [Best, 1931]. Differenzierte Untersuchungen dieses Matrixeffektes erfolgen im weiteren Verlauf dieser Arbeit.

5.2 Bodenprobenanalyse

Die Bodenprobenanalyse dient der Charakterisierung der Bodenart, Bodenacidität und der Bestimmung der Ionengehalte der Bodenproben. Weiterhin kann der Kationenaustauscheffekt mithilfe einer Ansäuerung der Bodenprobe anhand des dabei freigesetzten Ionengehaltes analysiert werden.

5.2.1 Bestimmung und Einstufung der Böden

Die Bodenproben, welche vom Projektpartner erhalten wurden, waren mit einer groben Einteilung des pH-Wertes im sauren oder basischen Bereich versehen. Für die selbst von Hand gesammelten Bodenproben wurde der pH-Wert laut DIN ISO 10390 mithilfe der 0,01 M CaCl_2 -Lösung ermittelt und eine Einstufung der Bodenacidität vorgenommen. Weiterhin wurde die Bodenart näher charakterisiert. (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Charakterisierung der gesammelten Ackerböden

	Bodenart		Bezeichnung (laut KA5)	pH- CaCl_2	Einstufung nach [Scheffer & Schachtschabel, 2010]
	LUFA	KA5			
Ackerboden 1	3	Ut2/Ut3	schwach bis mittel toniger Schluff	4,96	stark sauer
Ackerboden 2	5	Tl	lehmiger Ton	7,52	schwach alkalisch
Ackerboden 3	1	Su2	Sand	4,64	stark sauer

Ackerboden 1 konnte als toniger Schluff identifiziert werden und gehört zu den stark sauren Böden. Ackerboden 2 war im feuchten Zustand äußerst zähplastisch und wurde damit als lehmiger Ton eingestuft. Die Bodenacidität ist schwach alkalisch. Der dritte Ackerboden ist ebenfalls stark sauer und konnte der Bodengruppe Sand zugeordnet werden. Diese drei Böden decken somit einen größeren Bereich an Bodenqualitäten ab.

5.2.1 Analyse der Bodeneinhaltsstoffe

Zur detaillierten Bodenanalyse wurden Ionenchromatogramme der Ackerböden angefertigt. In Abbildung 17 und Abbildung 18 sind exemplarisch die Chromatogramme für Anionen und Kationen des Ackerbodens 1 dargestellt.

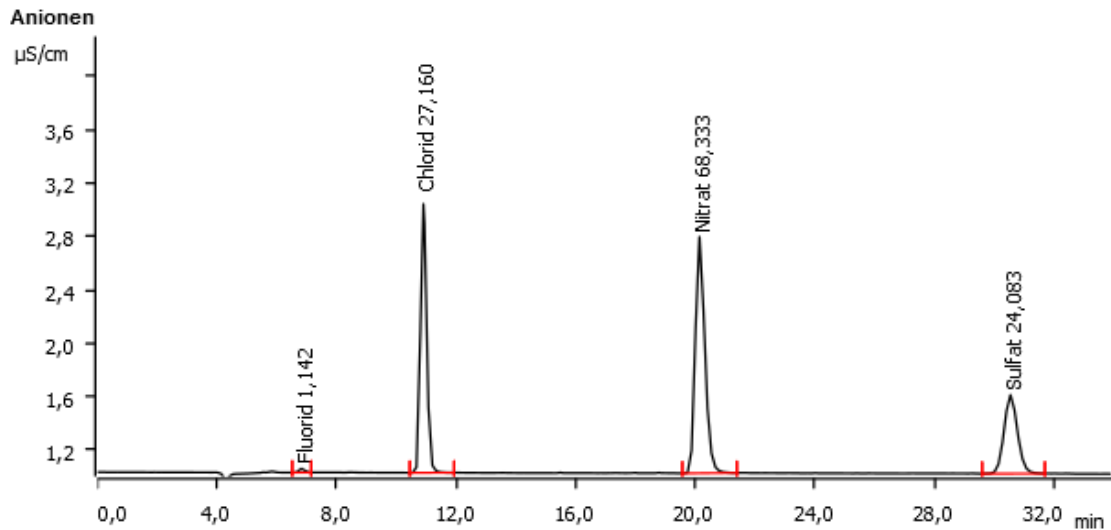


Abbildung 17: Chromatogramm der Anionen des Ackerbodens 1 (Angaben in mg/L)

Bei der Anionenchromatographie konnten die Ionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, o-Phosphat und Sulfat bestimmt werden. Im Ackerboden 1 waren weder Nitrit- noch o-Phosphat-Spuren nachweislich detektierbar. Bei der Kationenchromatographie wurden unter anderem die Gehalte der Ionen Lithium, Natrium, Ammonium, Kalium, Calcium und Magnesium untersucht.

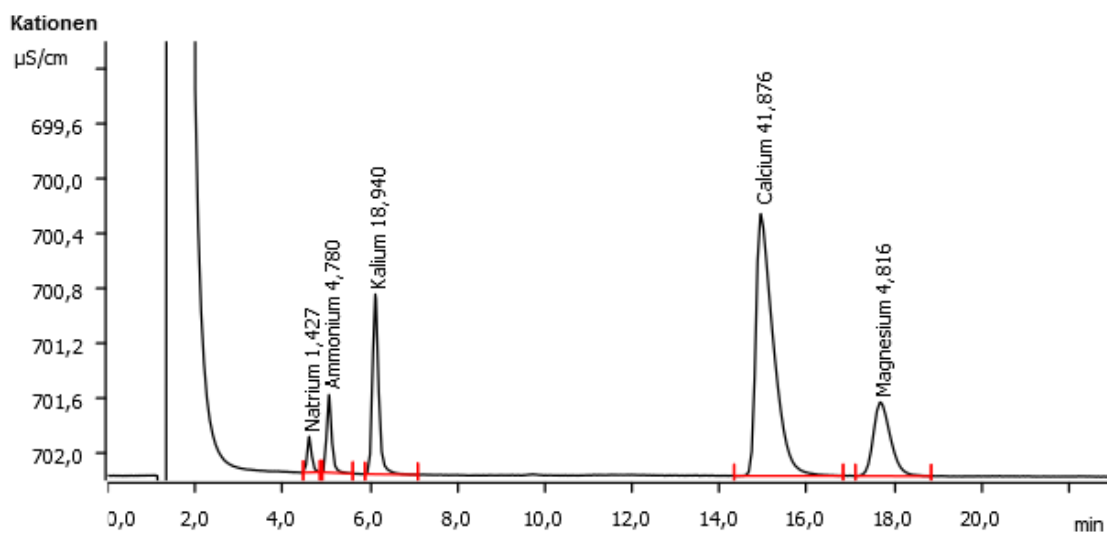


Abbildung 18: Chromatogramm der Kationen des Ackerbodens 1 (Angaben in mg/L)

Für den Ackerboden 1 war der Anteil an Lithium nicht bestimmbar. Alle anderen Ionen konnten detektiert werden. Zum Vergleich der drei Ackerböden wurden die errechneten Masseanteile der einzelnen Ionen in Abbildung 19 (siehe Tabelle 26 im Anhang) dargestellt.

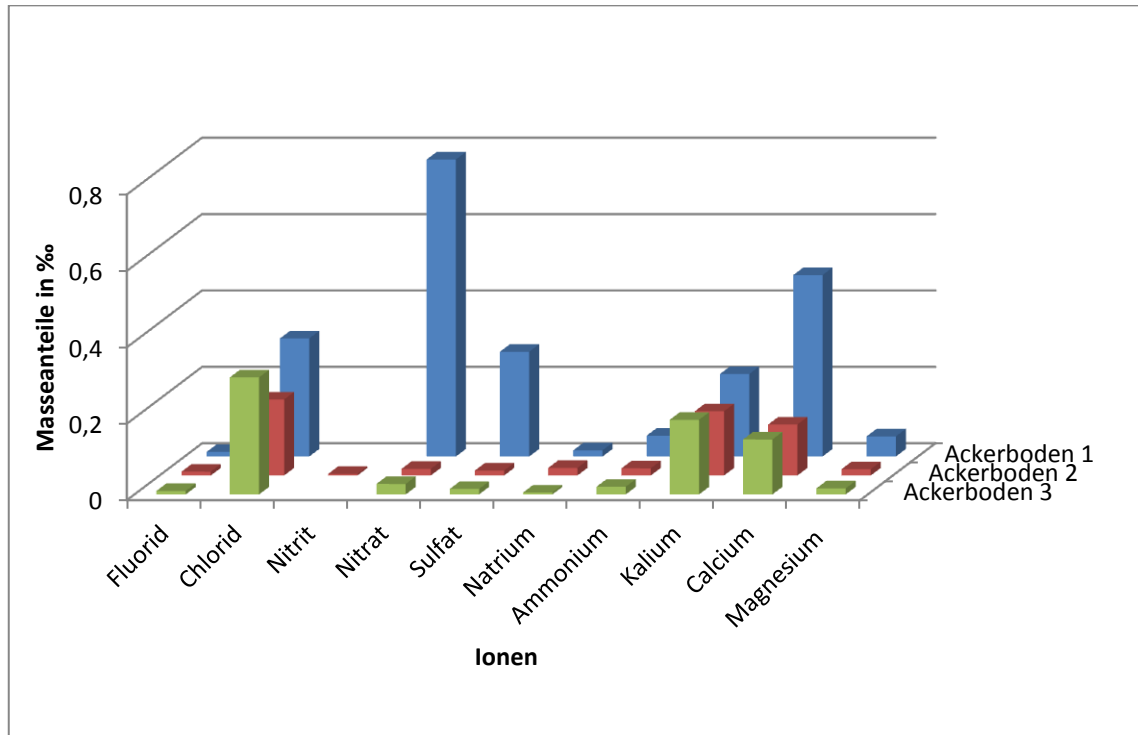


Abbildung 19: Masseanteile verschiedener Ionen in Wassersuspensionen der drei Ackerböden

Vor der Messung sind die Ackerböden im Verhältnis 1:9 mit Wasser aufgeschlämmt und eine Stunde gerührt worden. Keines der untersuchten Ionen konnte mit einem Masseanteil über 0,8 ‰ detektiert werden. Ackerboden 1 (blau) ist stark nitrat- und sulfathaltig. Ebenso ist der Calciumwert um das Vierfache höher als bei den anderen beiden Ackerböden. Auch Ammonium und Magnesium sind in stärkeren Konzentrationen enthalten, als in Ackerboden 2 und 3. Der Ackerboden 2 (rot) besitzt allgemein die geringsten Ionengehalte in der Wasseraufschlammung. Hingegen konnte nur in ihm Nitrit nachgewiesen werden. Dieses entsteht als Zwischenprodukt bei Nitrifikations- und Denitrifikationsprozessen der Bodenmikroorganismen. Ackerboden 3 (grün) besitzt nur geringfügig mehr ionische Bestandteile als Ackerboden 2.

Aufgrund des bekannten Kationenaustausch-Effektes wurde ein Teil Wasser gegen einen Teil 0,1 M HCl ersetzt (resultierend ist ein $\approx 0,01$ M Gehalt an Salzsäure). Die

Masseanteile der Ionen in diesen angesäuerten Suspensionen sind in Abbildung 20 verdeutlicht.

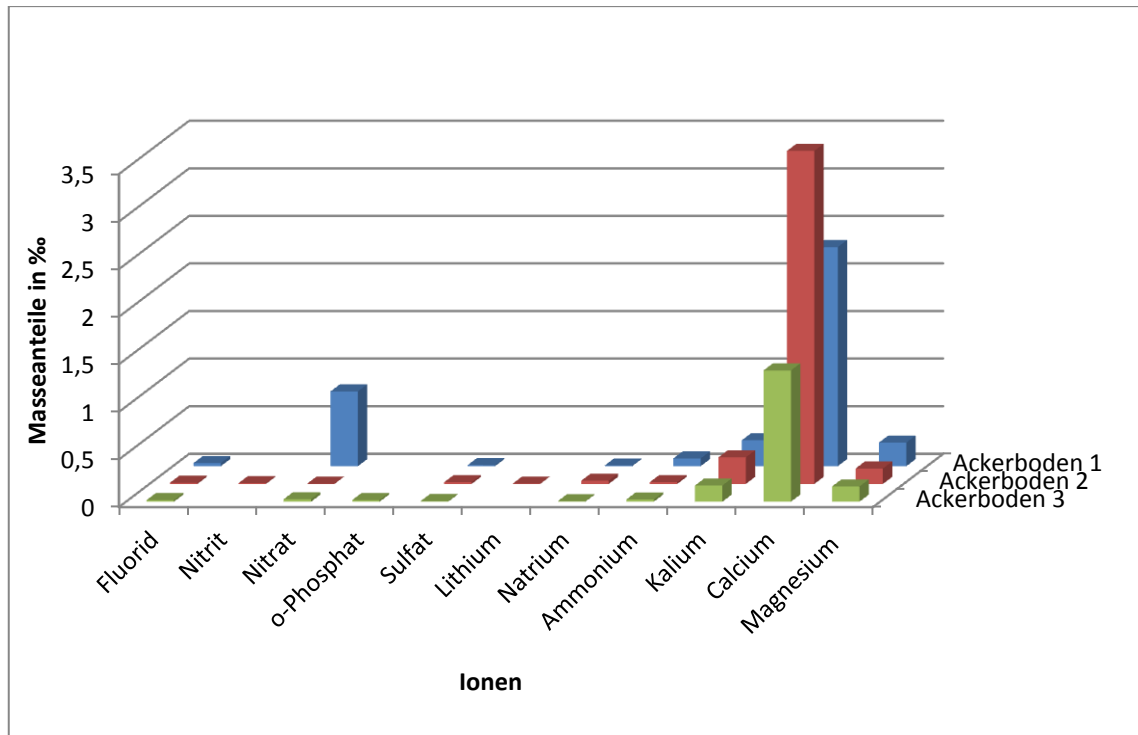


Abbildung 20: Masseanteile verschiedener Ionen in angesäuerten Wassersuspensionen der drei Ackerböden

Aufgrund der Aufschlammung mit Salzsäure wurde der Chloridwert nicht aufgeführt. Für die drei Ackerböden lässt sich kaum eine Veränderung der Masseanteile der Anionen feststellen (siehe im Anhang Tabelle 26). Nur der Sulfatgehalt des Ackerbodens 1 wurde durch die Ansäuerung der Aufschlammung verringert (eventuell durch eine Fällung von Calciumsulfat). Der Masseanteil stieg von Kalium um 0,05 ‰, von Calcium um 1,83 ‰ und für Magnesium um 0,2 ‰. Für Ackerboden 2 wurden nach der Ansäuerung erheblich höhere Masseanteile der Kationen im Ackerboden 2 gefunden (Kalium 0,11 ‰; Calcium 3,51 ‰; Magnesium 0,14 ‰). Dies ist vermutlich mit dem hohen Tongehalt des Bodens zu begründen. Die Tonpartikel binden die Ionen auf ihrer Oberfläche stärker als beispielsweise sandige Partikel, da sie eine größere negative Oberflächenladung besitzen. Durch die Ansäuerung werden daher viele Kationen in die Lösung freigesetzt und die Wasserstoff-Ionen beim Austausch eingebaut. In geringen Spuren konnte im Ackerboden 2 auch Lithium (0,003 ‰) nachgewiesen werden. Dieser Boden wurde an der Küste des Jadebusens gesammelt und liegt damit im Überflutungsgebiet der Nordsee. Der Eintrag des Lithiums in den Boden stammt unter anderem durch die Überflutung mit Meerwasser, in welchem

ebenfalls Lithium enthalten ist (mittlere geogene Elementkonzentration von Lithium im Meerwasser von 0,17 mg/L [Frimmel, 1999]). Für den Ackerboden 3 lassen sich die geringsten Änderungen durch die Ansäuerung der Bodenaufschlammung verzeichnen (Calcium +1,24 ‰; Magnesium +0,14 ‰). Die Masseabnahme an Kalium um 0,03 ‰, ist vermutlich auf Messfehler zurückzuführen. Als Ursache für die insgesamt geringen Änderungen sind die sandigen Partikel zu sehen, welche nur eine geringe Speicherwirkung für Ionen besitzen. Im Vergleich zu den anderen Ackerböden konnte im Ackerboden 3 ortho-Phosphat detektiert werden.

Zur weiteren Bodenanalyse wurden die gelösten und Gesamtmasseanteile von Eisen und Aluminium spektroskopisch ermittelt (siehe Tabelle 14). Aluminium und Eisen sind die häufigsten in der Erdkruste vorkommenden Elemente und werden bei einer starken Ansäuerung des Bodens in Ionenform freigesetzt. Sie könnten potenziell Matrixeffekte an der Antimonelektrode hervorrufen (Fe-Ionen z.B. beim Redoxpotenzial). Zur Untersuchung der Masseanteile wurde der Ackerboden 1 mithilfe der Mikrowelle aufgeschlossen und eine weitere Probe leicht mit Salzsäure angesäuert, um lösliche Komponenten zu quantifizieren.

Tabelle 14: Masseanteile von Eisen und Aluminium im Ackerboden 1 (Bestimmung mittels Flammen- und Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie)

Masseanteile in %			
		Eisen	Aluminium
Mikrowellen- aufschluss	Probe 1	1,34	1,75
	Probe 2	1,58	1,60
angesäuerte Bodenprobe		0,0006	0,0002

Laut Welz sind Bodenextrakte komplexe und konzentrierte Matrices, die nur selten größere Probleme bereiten [Welz, 1975]. Mithilfe der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie wurden die Mikrowellenaufschlüsse untersucht. Dabei konnte für Eisen ein Gesamtmasseanteil von 1,34 und 1,58 % bestimmt werden. Aluminium war zu 1,75 und 1,60 % enthalten. Für die angesäuerte Bodenprobe wurde die Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie angewandt. Für Eisen wurde ein deutlich niedrigerer Masseanteil von 0,0006 % und für Aluminium von 0,0002 % bestimmt. Bei der angesäuerten Bodenprobe werden nur leicht zugängliche und gelöste Eisen- und Aluminiumspezies detektiert, die für die Matrixeffekte an den Elektroden interessant sind.

5.3 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen

Die pH-Messungen nach DIN wurden mithilfe einer Glaselektrode entsprechend der DIN ISO 10390 durchgeführt. Die DIN-nahen pH-Messungen wurden unter Verwendung einer Antimonelektrode angefertigt.

5.3.1 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen des Ackerbodens 1

Am Beispiel des Ackerbodens 1 wurden statistische Messreihen für die Elektrodentypen und Extraktionslösungen erstellt, welche in der nachfolgenden Tabelle 15 wiedergegeben sind.

Tabelle 15: pH-Messungen nach DIN in den verschiedenen Extraktionslösungen mit der Glaselektrode und DIN-nahe pH-Messungen mit der Antimonelektrode des Ackerbodens 1 (pH-Werte aus Tabelle 28 bestimmt; Mittelwert (MW), Minimum (Min), Maximum (Max) und Standardabweichung (Stdab))

n = 10	Glaselektrode				Antimonelektrode		
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂		H ₂ O	KCl	CaCl ₂
1	5,60	4,70	5,09		5,65	4,89	5,11
2	5,58	4,63	5,06		5,53	4,93	5,09
3	5,41	4,56	4,86		5,29	5,03	4,95
4	5,46	4,59	4,94		5,45	4,96	5,02
5	5,46	4,55	4,98		5,49	5,00	5,05
6	5,32	4,54	4,98		5,39	5,00	5,09
7	5,38	4,54	4,88		5,46	4,99	5,01
8	5,30	4,55	4,93		5,41	5,00	5,08
9	5,36	4,53	4,91		5,50	4,96	5,11
10	5,30	4,55	4,92		5,46	4,98	5,11
MW	5,42	4,57	4,96		5,46	4,98	5,06
Min	5,30	4,53	4,86		5,40	4,89	4,95
Max	5,60	4,70	5,09		5,62	5,03	5,11
Stdab	±0,10	±0,05	±0,07		±0,09	±0,04	±0,05

Zur Charakterisierung der Sb-Elektrode wurden die an die DIN angelehnten Messungen gleichzeitig mit der Glaselektrode in den vorgeschriebenen Extraktions-

lösungen durchgeführt. Für jede Messreihe wurde der Mittelwert sowie das Minimum, Maximum und die Standardabweichung ermittelt. Es ist zu beobachten, dass die Aufschlammungen mit Wasser den pH-Wert anzeigten, der dem Neutralpunkt am nächsten kam. Die Aufschlammung mit 0,01 M CaCl_2 wurde durch den Kationenaustausch-Effekt eine Erniedrigung des pH-Wertes erhalten. Die noch höher konzentrierte 1 M KCl-Lösung bewirkte einen stärkeren Kationenaustausch mit den Bodenpartikeln, wodurch die pH-Werte noch weiter sanken. Bei der Antimonelektrode ist die durch den Kationenaustausch durch die KCl-Lösung hervorgerufene pH-Wert-Änderung, im Gegensatz zur CaCl_2 -Lösung, nicht zu beobachten. Hier ist ein Matrixeffekt zu vermuten. Der Ackerboden 1 wurde nach Scheffer & Schachtschabel als stark sauer (pH 4,0 – 4,9) eingestuft. Für pH-Werte ≤ 7 ist laut DIN ISO 10390 eine Wiederholpräzision von 0,15 pH-Einheiten vorgeschrieben, welche nur bei der Kaliumchloridlösung mit der Sb-Elektrode erfüllt wurde. Geringe Standardabweichungen konnten für KCl- und CaCl_2 -Lösungen bei den Messungen mit beiden Elektroden erhalten werden. Die Standardabweichungen bei Messungen mit Wasser als Extraktionslösung waren bei beiden Elektroden am größten. Begründen lässt sich das stabile Verhalten in Kaliumchloridlösung mit deren hoher Ionenkonzentration. Diese bewirkt zum einen eine reproduzierbare Freisetzung der Protonen an der Matrix. Zum anderen verringert die hohe Leitfähigkeit Störungen der potenziometrischen Messung und an der Referenzelektrode. Die Bodenaufschlammung mit ionenarmem Wasser unterliegt hingegen stärkeren Schwankungen als die Salzlösungen. Im Hinblick auf den Feldeinsatz sind die Salzlösungen darüber hinaus geeigneter, da sie die Lebensdauer der Referenzelektrode verlängern, da der Chloridgehalt im Innenelektrolyten durch die Ionen in der Lösung langsamer ausblutet.

In Tabelle 16 sind die errechneten Mittelwerte der Glas- und Sb-Elektrode in den Aufschlammungen der Extraktionslösungen zum Vergleich voneinander subtrahiert.

Tabelle 16: Differenz der mittleren pH-Werte der Extraktionslösungen zwischen Glas- und Antimonelektrode (aus Tabelle 15) nach einer Minute Messzeit für Ackerboden 1

	Wasser	KCl	CaCl_2
Glaselektrode	5,42	4,57	4,96
Antimonelektrode	5,46	4,98	5,06
Differenz	-0,04	-0,31	-0,10

Allgemein ließ sich beobachten, dass die Antimonelektrode einen höheren pH-Wert für alle Extraktionslösungen im Vergleich zur Glaselektrode anzeigt. Die geringste pH-Differenz zwischen den Elektroden war für die Messung in Aufschlämmungen mit Wasser beobachtbar. Für Kaliumchlorid als Extraktionslösung war eine deutlich größere Differenz von 0,31 pH-Einheiten darstellbar. Dies hängt mit einem Fehler der Antimonelektrode bei der Messung in Kaliumchlorid zusammen, worauf im Folgenden noch näher eingegangen wird. Für die Extraktionslösung CaCl_2 betrug die Differenz zwischen den Mittelwerten nur 0,1 pH-Einheiten. Daher kann, aufgrund der geringen Standardabweichung, die Calciumchloridlösung als guter Kompromiss zwischen den anderen Extraktionslösungen gesehen werden.

Zur Untersuchung der Signaleinstellung und -stabilität in den Suspensionen sind in Tabelle 17 die Messwerte jeweils nach einer und nach zehn Minuten für jede Extraktionslösung und Messreihe abgebildet sowie deren Mittelwert, Standardabweichung und Differenz zwischen 1. und 10. Minute.

Tabelle 17: pH-Messungen nach DIN mit der Glaselektrode und DIN-nahe pH-Messungen mit der Antimonelektrode des Ackerbodens 1 nach einer und zehn Minuten (Mittelwert (MW) und Standardabweichung (Stdab) der jeweiligen Messreihen; Differenz (Diff) zwischen 1. und 10. Minute einer Elektrode und Extraktionslösung)

	Glaselektrode						Antimonelektrode					
	H_2O		KCl		CaCl_2		H_2O		KCl		CaCl_2	
Min.	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10
1	5,60	5,60	4,70	4,70	5,09	5,08	5,65	5,65	4,89	4,88	5,11	5,12
2	5,58	5,57	4,63	4,64	5,06	5,06	5,53	5,54	4,93	4,90	5,09	5,12
3	5,41	5,44	4,56	4,56	4,86	4,91	5,29	5,40	5,03	5,00	4,95	5,07
4	5,46	5,46	4,59	4,58	4,94	4,96	5,45	5,49	4,96	4,99	5,02	5,07
5	5,46	5,45	4,55	4,56	4,98	4,98	5,49	5,53	5,00	4,98	5,05	5,09
6	5,32	5,36	4,54	4,55	4,98	4,98	5,39	5,47	5,00	5,01	5,09	5,12
7	5,38	5,39	4,54	4,55	4,88	4,91	5,46	5,51	4,99	5,00	5,01	5,08
8	5,30	5,34	4,55	4,56	4,93	4,93	5,41	5,48	5,00	4,98	5,08	5,11
9	5,36	5,37	4,53	4,54	4,91	4,92	5,50	5,56	4,96	5,01	5,11	5,15
10	5,30	5,35	4,55	4,55	4,92	4,93	5,46	5,56	4,98	4,98	5,11	5,14

MW	5,42	5,43	4,57	4,58	4,96	4,97	5,46	5,52	4,98	4,97	5,06	5,11
Stdab	0,10	0,09	0,05	0,05	0,07	0,06	0,09	0,06	0,04	0,04	0,05	0,03
Differ	0,01		0,01		0,01		0,06		-0,01		0,05	

In allen Messreihen, bis auf die Messung der Sb-Elektrode in KCl-Aufschlämmung, konnten in der 10. Minute höhere pH-Werte als in der 1. Minute gemessen werden. Für die Glaselektrode ergab sich durchgängig ein Anstieg von nur 0,01 pH-Werten. Laut DIN ISO 10390 ist eine Messdauer von einer Minute mit der Glaselektrode ausreichend, welches durch die Ergebnisse unterstrichen wird. Die Antimonelektrode besaß die größte Drift bei der Aufschlämmung mit Wasser. Augenscheinlich laufen noch Prozesse zwischen der Sb-Oberfläche und den gelösten Stoffen ab, die die Potenzialstabilität beeinflussen. Abschließend kann die Vorgabe der DIN-Norm (eine Minute Messdauer) auch für die Sb-Elektrode als praktikabel eingestuft werden.

Um die rasche pH-Wert-Entwicklung der Antimonelektrode näher darzustellen, wurden während der ersten Minute alle fünf Sekunden die pH-Werte des Ackerbodens 1 aufgeschlüsselt (siehe Abbildung 21 und Tabelle 29 im Anhang).

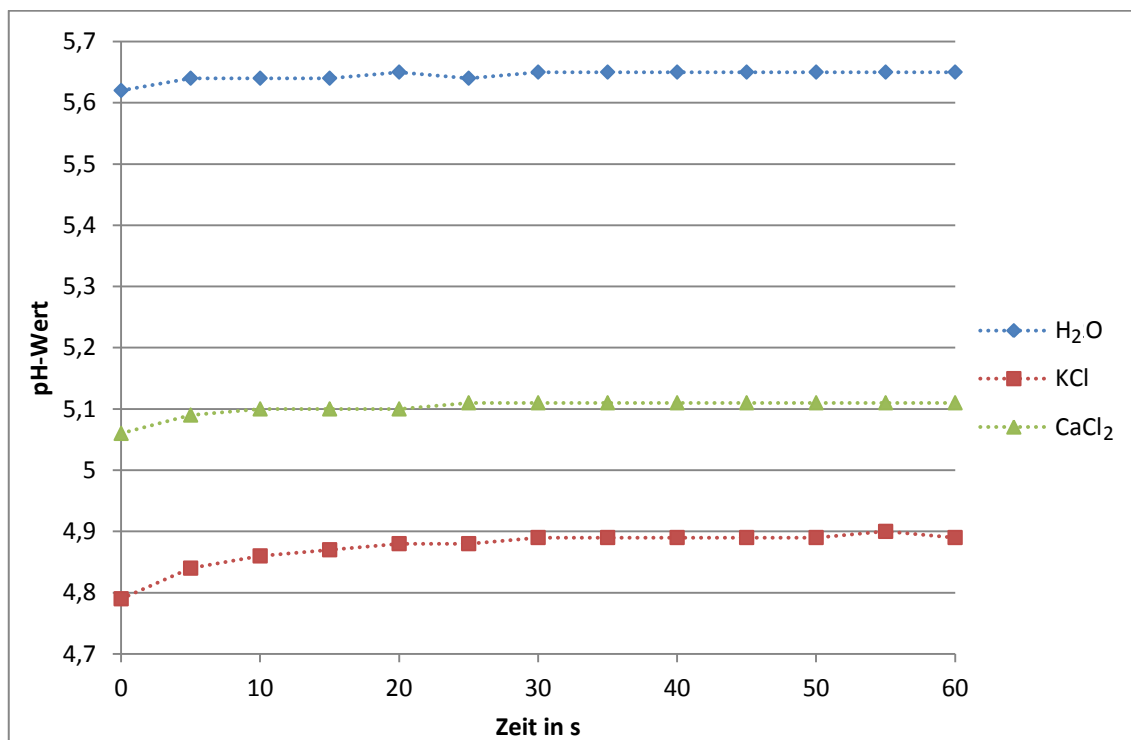


Abbildung 21: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 1 mit einer Sb-Elektrode

Bei der Messung der Antimonelektrode mit Wasser als Aufschlammungslösung konnte zwischen dem ersten und letzten Wert in der Messzeit von 60 Sekunden eine pH-Änderung von 0,03 beobachtet werden. Die Abbildung zeigt, dass in der wässrigen Lösung schon sehr früh ein konstanter pH-Wert ermittelt werden kann. Bei den Salzlösungen ist die Drift größer, so dass davon auszugehen ist, dass darin ein langsamerer Austausch der Lösung an der Oberfläche stattfinden muss. Die Messung in der Kaliumchloridlösung zeigte eine Drift von 0,1 pH-Einheiten innerhalb der ersten Minute. Für die Messung in CaCl_2 konnte zwischen der ersten und sechzigsten Sekunde eine Differenz von 0,05 pH-Einheiten beobachtet werden. Für alle Lösungen ist es jedoch schon nach 30 s möglich, einen konstanten Messwert zu ermitteln, welches die Beprobungsdichte und -geschwindigkeit im Praxiseinsatz positiv beeinflussen würde.

5.3.2 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen des Ackerbodens 2

Um die Aussagekraft der vorhergehenden Untersuchungen zu unterstützen wurden jeweils zwei pH-Messungen nach DIN und zwei DIN-nahe Messungen mit Ackerboden 2 durchgeführt. In Tabelle 18 sind jeweils die Resultate beider Messungen für die Glaselektrode und die Antimonelektrode aufgeführt. Für jede Messreihe und Extraktionslösung wurde die Differenz der pH-Werte zwischen den beiden Elektroden ermittelt.

Tabelle 18: Differenz der pH-Werte der Extraktionslösungen zwischen Glas- und Antimonelektrode nach einer Minute Messzeit für Ackerboden 2

	Wasser	KCl	CaCl_2
Glaselektrode	8,34	7,36	7,57
	8,06	7,28	7,47
Antimonelektrode	8,15	7,19	7,35
	7,99	7,48	7,37
Differenz	0,19	0,17	0,22
	0,07	-0,20	0,10

Auch hier wurden, wie erwartet, die höchsten pH-Werte in der wässrigen Extraktionslösung erhalten. Der Ackerboden 2 wurde als ein schwach alkalischer Boden eingestuft (Einstufung anhand des pH- CaCl_2 von Scheffer & Schachtschabel, siehe Tabelle 1). Bei der Extraktionslösung Wasser wurde zwischen den zwei Messungen eine Abweichung von 0,28 für die Glaselektrode und 0,16 für die Antimonelektrode erhalten. Die erlaubte Wiederholpräzision beträgt 0,40 pH-Einheiten für Aufschlämmungen mit $\text{pH} > 8$. Damit liegen beide Elektroden in der Toleranzgrenze der DIN ISO 10390. Zwischen Glaselektrode und Antimonelektrode waren im Vergleich zum Ackerboden 1 höhere Differenzen von 0,19 und 0,07 pH-Einheiten zu beobachten. Für die einzelnen Messreihen mit Kaliumchlorid konnte die geforderte Wiederholpräzision von 0,20 zwischen pH 7 und pH 7,5 nur für die Glaselektrode erreicht werden. Die Überschreitung der Toleranzgrenze durch die Antimonelektrode ist vermutlich durch den Kaliumchloridfehler bedingt. Die Abweichung des pH-Wertes zwischen den beiden Elektroden beträgt $\approx 0,20$ pH-Einheiten. Für die Glaselektrode wurde bei der CaCl_2 -Aufschlämmung ein geringer Unterschied von 0,10 und für die Antimonelektrode sogar nur von 0,02 pH-Werten zwischen den beiden Messungen ermittelt. Somit erweisen sich die Wasser- und Calciumchloridlösungen für diese beiden Messungen des mäßig alkalischen Bodens als Extraktionsmittel am besten geeignet.

Zur näheren Darstellung der pH-Wert-Entwicklung der Antimonelektrode in der ersten Minute in einer Aufschlämmung des Ackerbodens 2 wurden alle fünf Sekunden die pH-Werte aufgeschlüsselt und der Messwert in Minute fünf vergleichend hinzugefügt (siehe Abbildung 22 und Tabelle 30 im Anhang).

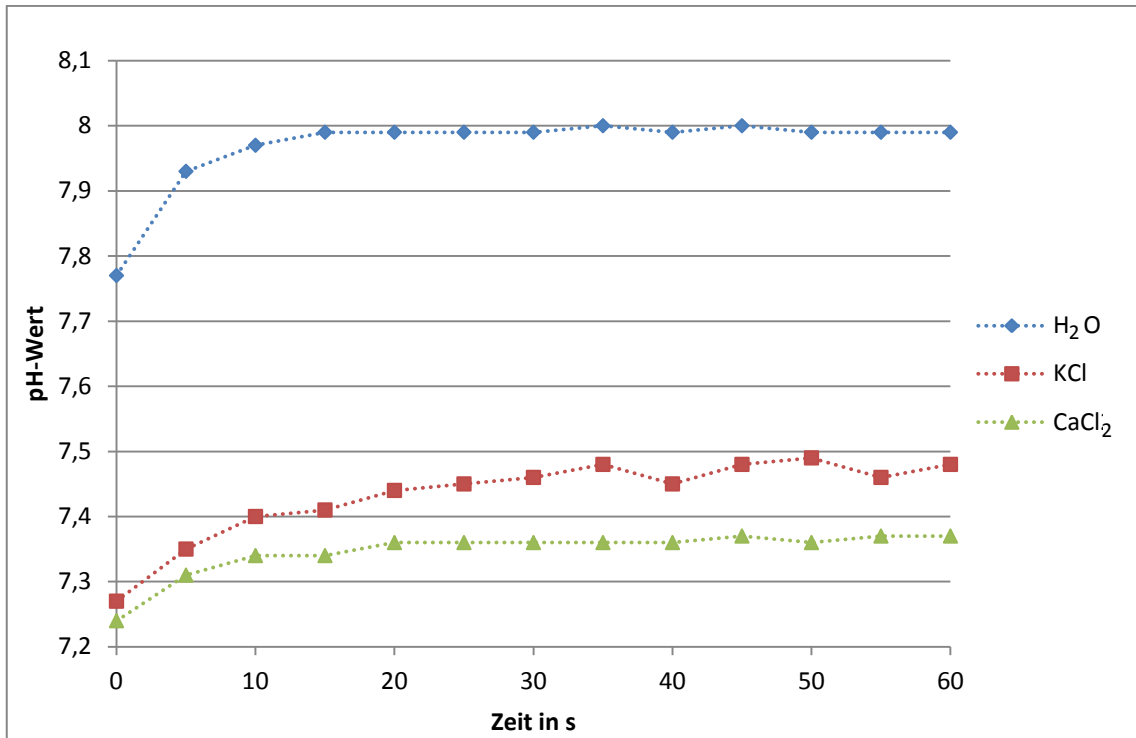


Abbildung 22: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 2 mit einer Sb-Elektrode

Für die Messung der Sb-Elektrode in der Suspension mit Boden 2 und Wasser konnte ein leichtes Ansteigen des pH-Wertes von 0,22 pH-Einheiten innerhalb der ersten Minute beobachtet werden. Eine deutliche Stabilisierung des Messwertes erfolgte aber schon nach 15 Sekunden. Der Anstieg des pH-Wertes bei der Aufschlammung mit KCl betrug 0,21 pH-Einheiten. Die Schwankungen zwischen den 5-Sekunden-Schritten waren geringfügig größer als bei der Messung mit Wasser. Für CaCl₂ war die geringe Erhöhung um 0,13 pH-Einheiten zu beobachten und der Messwert stabilisierte sich, so dass eine für die Messpraxis ausreichend schnelle Einstellung des pH-Wertes zu beobachten war.

5.3.3 pH-Messungen nach DIN und DIN-nahe pH-Messungen des Ackerbodens 3

Die Ergebnisse für Ackerboden 3 sind in Tabelle 19 dargestellt. Für jede Messreihe und Extraktionslösung wurde die Differenz zwischen der Glaselektrode und der Antimonelektrode errechnet.

Tabelle 19: Differenz der pH-Werte der Extraktionslösungen zwischen Glas- und Antimonelektrode nach einer Minute Messzeit für Ackerboden 3

	Wasser	KCl	CaCl ₂
Glaselektrode	5,77	4,27	4,67
	5,50	4,27	4,60
Antimonelektrode	5,85	4,60	4,75
	5,43	4,62	4,71
Differenz	-0,08	-0,33	-0,08
	0,07	-0,35	-0,11

Nach der DIN-Messung mit der Glaselektrode und der DIN-nahen Messung mit der Sb-Elektrode konnte der Ackerbodens 3 als stark sauer eingestuft werden (siehe Tabelle 1). Für die Glaselektrode wurde zwischen beiden Messreihen eine Abweichung von 0,27 und für die Antimonelektrode von 0,42 berechnet. Die Wiederholpräzision (0,15 bei $\text{pH} \leq 7$) wurde überschritten. Die Differenzen der Messwerte zwischen Glas- und Antimonelektrode lagen bei der Suspension mit Wasser bei -0,08 und 0,07 pH-Einheiten und sind damit in vergleichbarer Größe. Die Differenz zwischen Glas- und Antimonelektrode bei der Messung in KCl-Suspension war allerdings mit -0,35 erheblich höher und lag noch über den Ergebnissen bei Ackerboden 1 und 2. Bei der CaCl₂-Boden-Lösung konnte zwischen den Messreihen der Glaselektrode eine Abweichung von 0,07 zwischen denen der Antimonelektrode nur 0,04 festgestellt werden. Noch geringer waren die Schwankungen in der KCl-Lösung. Dies ist auf die hohe Ionenkonzentration der Extraktionslösung zurückzuführen. Zwischen den Messungen mit der Glas- und Sb-Elektrode in den CaCl₂-Suspensionen wurden nur pH-Differenzen von -0,08 und -0,11 errechnet.

Auch für den Ackerboden 3 wurde die Entwicklung des pH-Wertes der Antimonelektrode in den Extraktionslösungen während der ersten Minute alle fünf Sekunden aufgezeichnet und der Messwert in der fünften Minute vergleichend in der Tabelle hinzugefügt (siehe Abbildung 23 und Tabelle 31 im Anhang).

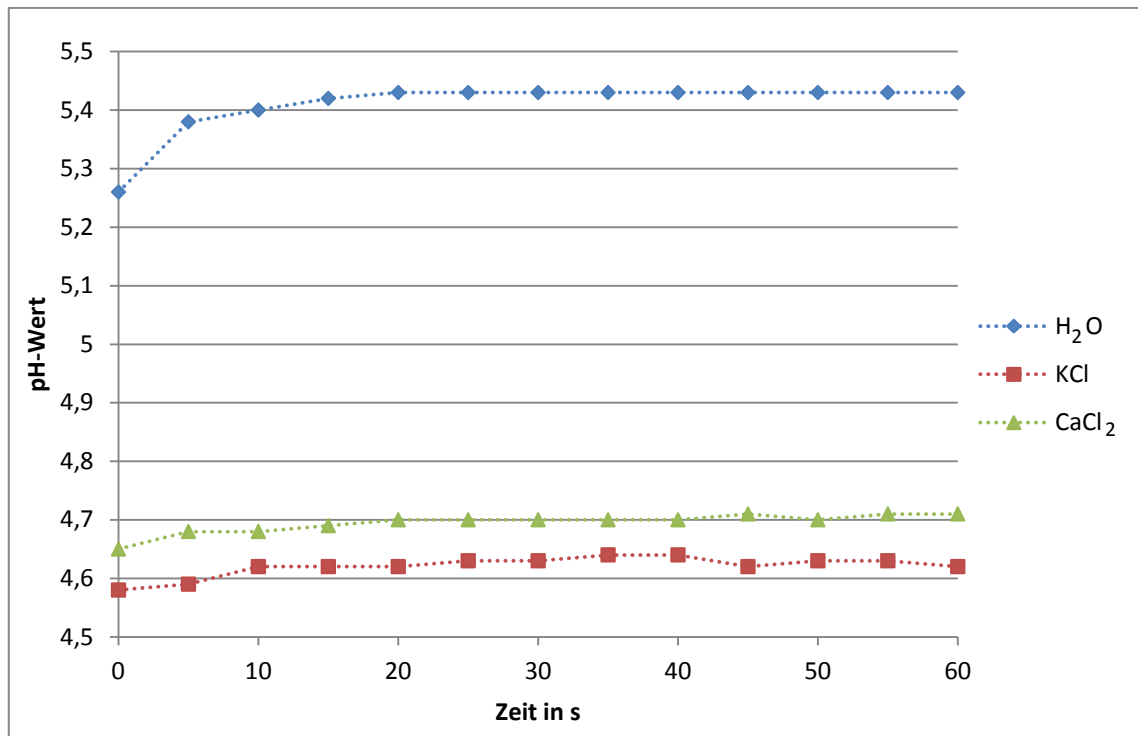


Abbildung 23: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 3 mit einer Sb-Elektrode

Die Abbildung 23 verdeutlicht das Einstellverhalten der Sb-Elektrode in Suspensionen des Ackerbodens 3. Die Bodensuspension mit Wasser zeigte das langsamste Einstellverhalten. Ab Messbeginn konnte für die Salz-Extraktionslösungen hingegen nahezu sofort ein pH-Wert gemessen werden. Dies kann mit der Ionenstärke der Salzlösungen begründet werden, welches sich in den Leitfähigkeiten von 89 mS/cm für KCl und 2183 μ S/cm für CaCl₂ widerspiegelt. Nach einer halben Minute wird bei allen Extraktionslösungen der endgültige pH-Wert fast erreicht. In allen Suspensionen könnte eine geringere Messzeit als eine Minute veranschlagt werden, die für den praktischen Einsatz vollkommen ausreichend ist.

5.4 Variation des Volumens der Extraktionslösungen

Die laut DIN ISO 10390 genormte pH-Messung von Bodenproben beschreibt ein zeitaufwändiges Messregime. Bei einem Boden-Extraktionslösungs-Verhältnis von einem Teil Bodenprobe und 5 Teilen Extraktionslösung (1:5) soll eine ca. einstündige Durchmischung der Suspension gewährleistet sein. Daran angeschlossen erfolgt die pH-Messung nach DIN-Vorschrift für eine Minute mittels der Glaselektrode. Dies ist für den vor-Ort Einsatz aufgrund der mitzuführenden Volumina ebenso wenig praktikabel wie die lange Messdauer. Zur Reduzierung der Messvolumina mit der Sb-Elektrode

wurden Aufschlämungen mit unterschiedlichen Boden-Extraktionslösung-Verhältnissen realisiert und die resultierenden pH-Werte ermittelt.

5.4.1 Variation des Volumens der Extraktionslösungen für Ackerboden 1

Die über einen längeren Zeitraum ermittelten pH-Werte des Ackerbodens 1 sind für beide Elektroden in den Tabelle 32 und Tabelle 33 im Anhang aufgelistet. Zur Untersuchung der Messgenauigkeit in Abhängigkeit vom zugesetzten Volumen der Extraktionslösung wurde die Differenz aus dem pH-Wert der Glaselektrode und dem der Sb-Elektrode für diskrete Zeitpunkte ($t = 0, 30, 60, 600$ und 1800 Sekunden) berechnet und in der Tabelle 20 aufgelistet. Die farbliche Markierung kennzeichnet dabei für jeden Zeitpunkt und für jede Extraktionslösung die geringste pH-Abweichung zwischen den zwei Elektrodentypen. Als gleichwertig wurden zur Vereinfachung für einen Zeitpunkt und eine Extraktionslösung pH-Differenzen von bis zu 0,02 betrachtet. Für $t = 0$ wurde keine Kennzeichnung vorgenommen.

Tabelle 20: Differenz zwischen den ermittelten pH-Werten der Glaselektrode (Tabelle 32) und den pH-Werten der Antimonelektrode (Tabelle 33) für Ackerboden 1 (farbliche Kennzeichnung der geringsten Differenzen (0,02 pH-Einheiten Toleranz) pro Zeitpunkt und Volumenverhältnis der Extraktionslösung: blau = Wasser, rot = KCl, grün = CaCl_2)

Differenz von Glaselektrode - Antimonelektrode												
Zeit in s	Wasser				KCl				CaCl_2			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
0	0,11	0,54	0,16	0,00	0,05	0,13	0,01	-0,14	0,13	0,56	0,11	0,03
30	0,10	0,20	0,01	-0,04	-0,03	-0,01	-0,03	-0,15	0,15	0,23	0,09	-0,01
60	0,10	0,17	-0,02	-0,06	-0,04	-0,05	-0,04	-0,15	0,14	0,21	0,08	-0,03
600	0,07	0,08	-0,13	-0,29	-0,18	-0,10	-0,09	-0,11	0,10	0,15	0,02	-0,21
1800	0,02	0,04	-0,16	-0,42	-0,26	-0,12	-0,12	-0,14	0,06	0,11	-0,07	-0,33

Die ermittelten Differenzen waren für $t = 30$ und 60 s die 1:2 Suspensionen mit Wasser und die 1:1 Aufschlämungen mit Calciumchlorid am geringsten. Bei der Boden-Kaliumchlorid-Mischung wiesen die Volumenverhältnisse 1:10, 1:5 und 1:2 die geringsten Abweichungen zwischen Glas- und Antimonelektrode auf. Bei Messzeiten über 30 Minuten vergrößerten sich in der KCl-Suspension die Differenzen und waren in den konzentrierteren Aufschlämungen geringer. Für Wasser konnten die geringsten

Abweichungen für 1:10 und 1:5 Suspensionen errechnet werden. Bei den CaCl_2 -Lösungen wurden zu Beginn die geringsten Unterschiede bei den konzentrierten Aufschlämmungen gemessen. Nach zehn Minuten verschlechterte sich jedoch bei dem 1:1 Verhältnis die Differenz deutlich.

Für die angestrebte Messzeit von 30 Sekunden wurden für den Ackerboden 1 die pH-Werte von Glas- und Antimonelektrode (aus Tabelle 32 und Tabelle 33 im Anhang) für besonders interessante und geeignete Mischungsverhältnisse (1:2 und 1:1 Suspensionen) mit den ermittelten pH-Werten nach DIN und DIN-nahen pH-Werten (1 Stunde rühren, 1:5 Verhältnis, Glas- bzw. Antimonelektrode) verglichen. In der folgenden Abbildung 24 sind die Beträge der pH-Differenzen graphisch zusammengefasst. Die x-Achse gibt die voneinander subtrahierten Messungen an. Glas – Antimon steht für die Differenz aus Glas- und Sb-Elektrode bei der Messung mit variierten Mischungsverhältnissen für $t = 30 \text{ s}$ (siehe Tabelle 20). Glas – DIN, Antimon – DIN und Antimon – DIN-nah (siehe Tabelle 34 im Anhang) beschreibt die ermittelten Differenzen aus dem pH-Wert der Glaselektrode bzw. der Sb-Elektrode bei 30 s zu den gemittelten pH-Werten nach DIN der Glaselektrode oder DIN-nahen pH-Werten der Antimonelektrode aus Tabelle 15. Auf der y-Achse sind die Höhen der Beträge der pH-Differenzen der markierten Werte aufgetragen. Die Tiefenachse gibt wiederum die ausgewählten Mischungsverhältnisse des Bodens und der Extraktionslösung an. Für die Entwicklung im Projekt ist insbesondere eine geringe Differenz in der Rubrik Antimon – DIN von Relevanz.

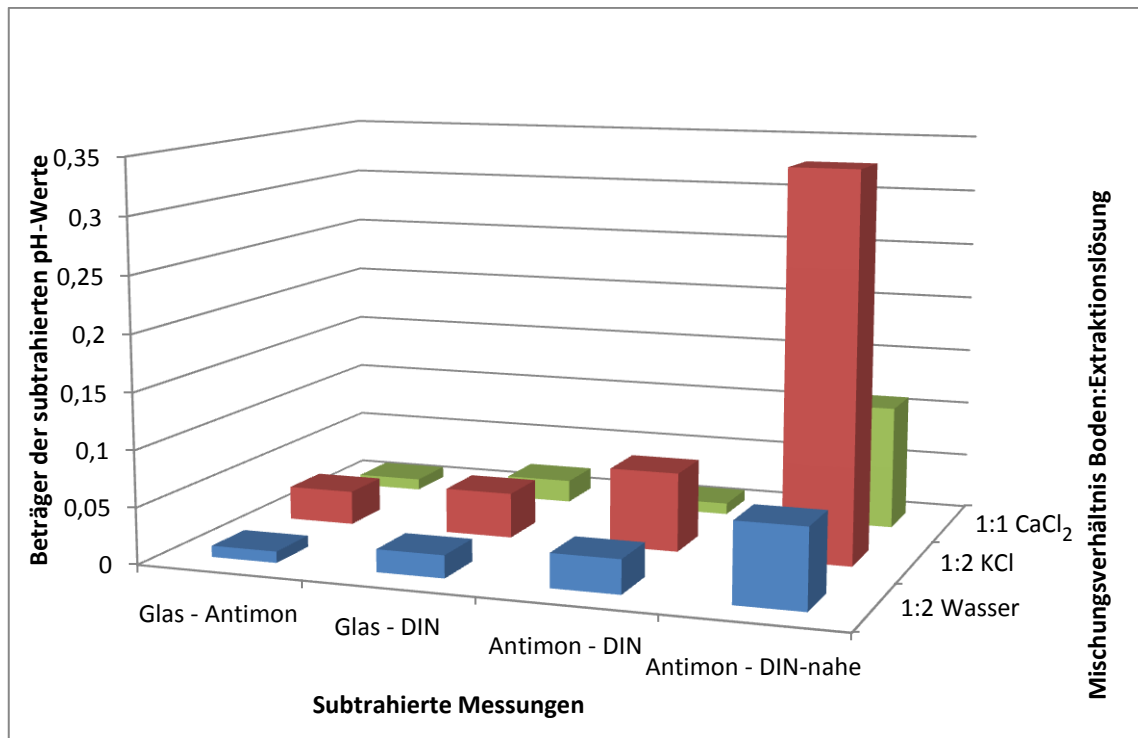


Abbildung 24: Beträge der Differenzen aus unterschiedlichen pH-Messungen anhand der farblich gekennzeichneten Werte für 1:2 und 1:1 Suspensionen bei 30 s aus Tabelle 20 (Glas - Antimon aus Tabelle 20; die restlichen subtrahierten Messungen aus Tabelle 34)

Die Suspension mit KCl zeigte die größten Abweichungen von den DIN-Messungen sowohl bei der Glas- wie auch der Antimonelektrode. Die Wasser- und CaCl₂-Suspensionen wichen geringer ab und sind damit zu favorisieren. Für einen vor-Ort Einsatz ist eine Salzlösung zu bevorzugen, da dies die Lebensdauer der Referenzelektrode positiv beeinflusst. Eine 1:1 Suspension verringert weiterhin das mitgeführte Lösungsvolumen auf dem geländegängigen Fahrzeug und erhöht die Beprobungsdichte. Diesen Ansprüchen wird für Bodenprobe 1 die 1:1 Aufschlammung mit CaCl₂ gerecht.

5.4.2 Variation des Volumens der Extraktionslösungen für Ackerboden 2

Analoge Messreihen wurden mit dem Ackerboden 2 durchgeführt. Die ermittelten pH-Werte für die Glaselektrode sind in Tabelle 35 dargestellt und für die Antimonelektrode in Tabelle 36 im Anhang dargestellt. In Tabelle 21 sind die Differenzen aus den pH-Werten der Glaselektrode und der Sb-Elektrode für die Zeitpunkte $t = 0, 30, 60, 600$ und 1800 Sekunden aufgeführt. Die farbliche Markierung für die Zeitpunkte und Extraktionslösungen sowie die tolerierte Abweichung zur Kennzeichnung entsprechen denen aus Tabelle 20.

Tabelle 21: Differenz zwischen den ermittelten pH-Werten der Glaselektrode (Tabelle 35) und den pH-Werten der Antimonelektrode (Tabelle 36) für Ackerboden 2 (farbliche Kennzeichnung der geringsten Differenzen (0,02 pH-Einheiten Toleranz) pro Zeitpunkt und Volumenverhältnis der Extraktionslösung: blau = Wasser, rot = KCl, grün = CaCl₂)

Differenz von Glaselektrode - Antimonelektrode												
Zeit in s	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
0	0,59	0,12	0,28	-0,07	-0,31	-0,58	-0,45	-0,08	-0,09	0,57	-0,05	0,04
30	0,36	0,27	0,23	-0,12	0,04	0,02	-0,09	-0,37	0,56	0,77	0,40	-0,07
60	0,39	0,27	0,22	-0,16	0,25	0,14	0,08	-0,41	0,68	0,77	0,40	-0,36
600	0,38	0,29	0,09	-0,47	0,47	0,38	0,01	-0,23	0,60	0,53	0,25	-0,59
1800	0,29	0,25	-0,18	-0,62	0,35	0,30	-0,15	-0,33	0,48	0,40	0,06	-0,55

Für den basischen Boden waren nach 30 und 60 Sekunden die geringsten pH-Differenzen zwischen Glas- und Sb-Elektrode bei der 1:1 Suspension mit Wasser und CaCl₂ zu beobachten. Für KCl zeigten die 1:10 und 1:5 Suspensionen nach 30 s und 1:2 Suspension nach einer Minute die geringsten Abweichungen. Nach 30 Minuten waren die geringsten pH-Unterschiede bei allen Extraktionslösungen für die 1:2 Aufschlämmungen zu beobachten. Somit erweisen sich ebenfalls die 1:2 (für KCl) und 1:1 (für Wasser und CaCl₂) Volumenverhältnisse für diesen Boden als am besten geeignet.

Wie bei Ackerboden 1 wurden die pH-Werte von Glas- und Sb-Elektrode (aus Tabelle 35 und Tabelle 36 im Anhang) der markierten 1:2 und 1:1 Suspensionen für die angestrebte Messzeit von 30 Sekunden mit den ermittelten pH-Werten nach DIN und DIN-nahen pH-Werten von Ackerboden 2 (Tabelle 18) verglichen. Wegen der großen Abweichungen wurde auf die KCl-Suspensionen bei der Darstellung verzichtet. Zusammengefasst sind diese Werte im Anhang in Tabelle 37. Die Abbildung 25 dokumentiert die Beträge der Differenzen bei 30 Sekunden Messzeit aus Tabelle 21 und Tabelle 37 im Anhang.

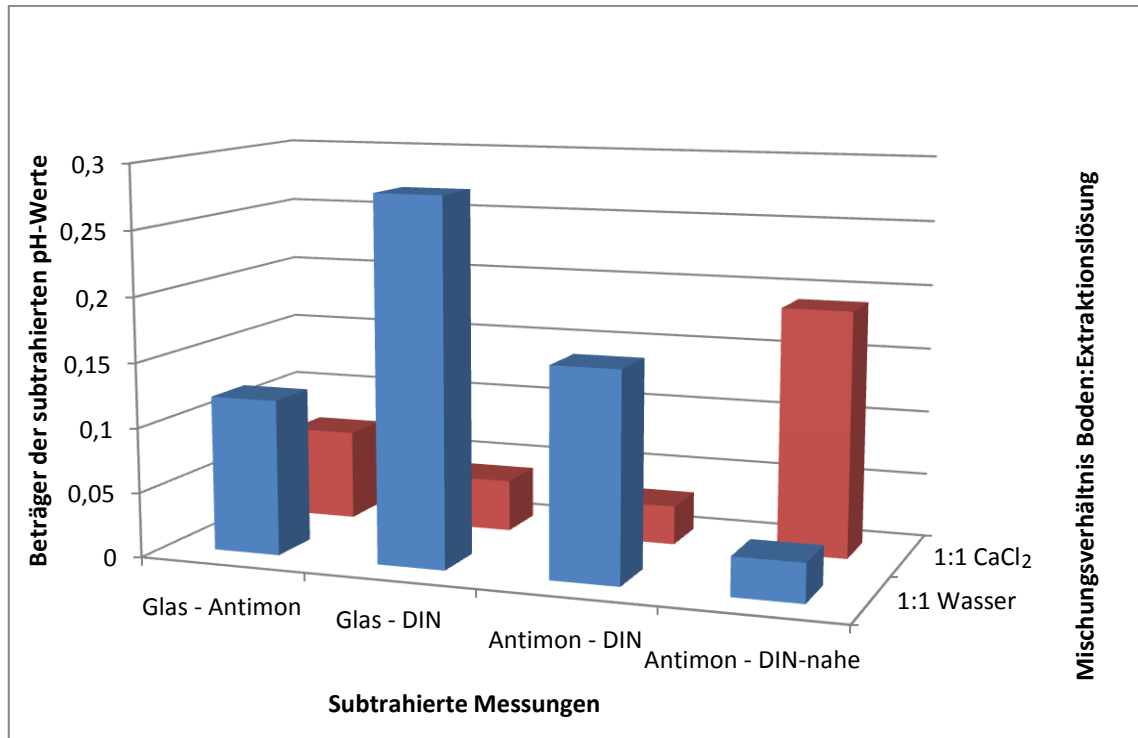


Abbildung 25: Beträge der Differenzen aus unterschiedlichen pH-Messungen anhand der farblich gekennzeichneten Werte für 1:2 und 1:1 Suspensionen bei 30 s aus Tabelle 21 (Glas - Antimon aus Tabelle 21; die restlichen subtrahierten Messungen aus Tabelle 37)

Als optimales Boden-Extraktionslösungs-Verhältnis für diese Messung ist, wie schon bei Ackerboden 1, die 1:1 Aufschlämmung mit Calciumchloridlösung zu sehen. Die Abweichungen der Elektroden zum pH-Wert nach DIN bei der Wassersuspension sind deutlich größer.

5.4.3 Variation des Volumens der Extraktionslösungen für Ackerboden 3

Ebenso wie für Ackerboden 1 und 2 wurde für Ackerboden 3 eine Variation des Extraktionsvolumens durchgeführt. In Tabelle 38 und Tabelle 39 im Anhang sind die berechneten pH-Werte der beiden Elektroden aufgelistet. Die Differenzen der ermittelten pH-Werte der Glas- und Antimonelektrode für die Zeit nach 0, 30, 60, 600, 1800 Sekunden sind in Tabelle 22 aufgetragen. Die Kennzeichnung der geringsten Abweichung erfolgt nach dem schon beschriebenen Schema.

Tabelle 22: Differenz zwischen den ermittelten pH-Werten der Glaselektrode (Tabelle 38) und den pH-Werten der Antimonelektrode (Tabelle 39) für Ackerboden 3 (farbliche Kennzeichnung der geringsten Differenzen (0,02 pH-Einheiten Toleranz) pro Zeitpunkt und Volumenverhältnis der Extraktionslösung: blau = Wasser, rot = KCl, grün = CaCl₂)

Differenz von Glaselektrode - Antimonelektrode												
Zeit in s	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
0	0,23	0,99	0,03	-0,08	0,00	0,03	-0,17	-0,15	0,13	0,15	0,06	-0,05
30	0,14	0,16	-0,01	-0,09	-0,15	-0,08	-0,24	-0,19	0,07	0,12	0,05	-0,07
60	0,12	0,13	-0,02	-0,10	-0,22	-0,13	-0,27	-0,19	0,07	0,11	0,04	-0,08
600	0,05	0,05	-0,05	-0,27	-0,31	-0,31	-0,28	-0,16	0,04	0,07	-0,02	-0,24
1800	-0,03	-0,03	-0,10	-0,42	-0,35	-0,26	-0,27	-0,19	0,02	0,06	-0,15	-0,42

Die kleinsten pH-Differenzen wurden nach 30 und 60 Sekunden bei den Volumenverhältnissen 1:2 für Wasser, 1:5 für KCl- und 1:10, 1:2 und 1:1 für CaCl₂-Lösung erhalten. Nach einer halben Stunde erwiesen sich die Abweichungen bei den 1:10 und 1:5 Aufschlämmungen mit Wasser als sehr gering; ebenso das Mischungsverhältnis 1:10 für die CaCl₂-Lösung. Die Kaliumchloridextraktion zeigte nach 30 Minuten inakzeptable Differenzen. Die Resultate ähnelten denen der anderen Bodenproben – auch hier sind Suspensionen mit den Extraktionsmitteln im Verhältnis 1:1 und 1:2 für die Anwendung gut geeignet.

Für den Ackerboden 3 wurden ebenfalls die pH-Werte von Glas- und Antimonelektrode (aus Tabelle 38 und Tabelle 39 im Anhang) der markierten Volumenverhältnisse für die angestrebte Messzeit von 30 s mit den ermittelten DIN- und DIN-nahen pH-Werten des Ackerbodens 3 verglichen. Mithilfe der kalkulierten Mittelwerte aus Tabelle 19 wurde die Differenz zwischen dem pH-Wert des variierten Volumenverhältnisses und dem DIN-pH-Wert oder DIN-nahen pH-Wert ermittelt. Die Werte der Glaselektrode und Antimonelektrode sind im Anhang in Tabelle 40 erfasst. In Abbildung 26 sind die Beträge der Differenzen nach 30 Sekunden Messzeit aus Tabelle 22 und Tabelle 40 abgebildet. Die Achsenbeschriftungen gleichen denen aus Abbildung 24 und Abbildung 25.

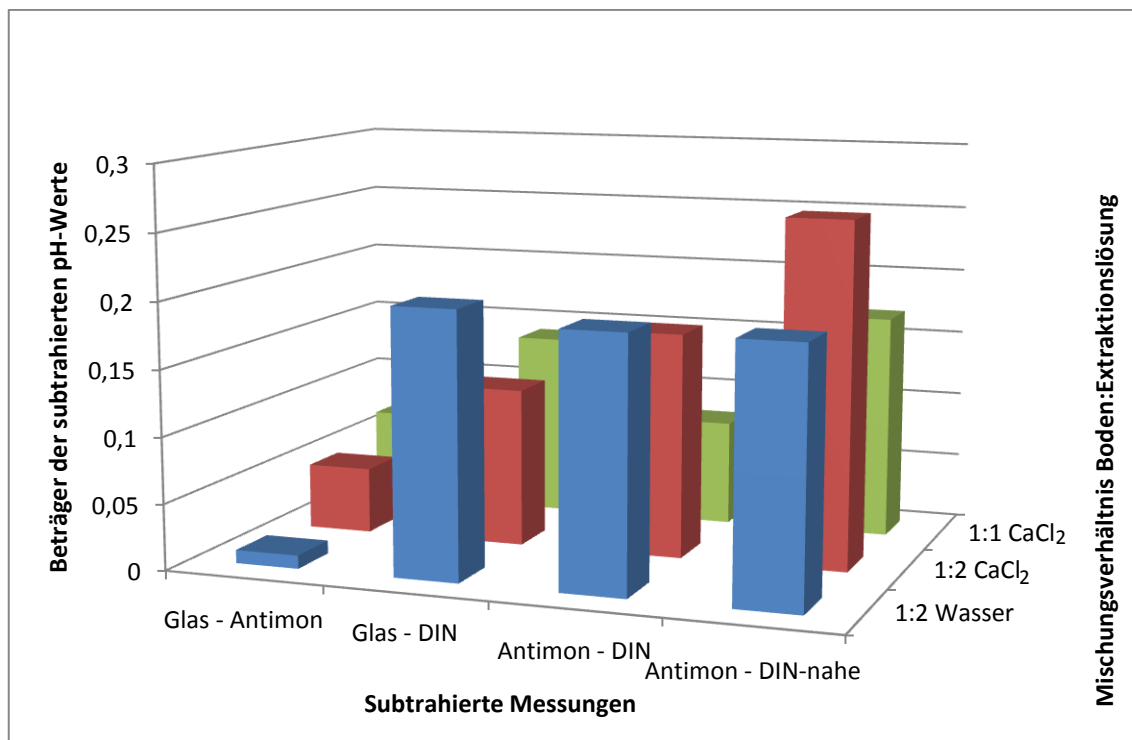


Abbildung 26: Beträge der Differenzen aus unterschiedlichen pH-Messungen anhand der farblich gekennzeichneten Werte für 1:2 und 1:1 Suspensionen bei 30 s aus Tabelle 22 (Glas - Antimon aus Tabelle 22; die restlichen subtrahierten Messungen aus Tabelle 40)

Auch hier zeigte die 1:1 Aufschlämmung mit Calciumchlorid die besten Resultate. Sie besitzt eine sehr geringe Differenz von 0,08 zwischen dem pH-Wert der Antimonelektrode und dem pH-Wert nach DIN, ermittelt durch die Glaselektrode.

Somit kann für alle Messreihen der drei Ackerböden die 1:1 Calciumchlorid-Aufschlämmung für den vor-Ort Einsatz eingesetzt werden. Weiterhin wird bei ihrer Verwendung pro Messung nur ein geringes Volumen an Extraktionslösung benötigt, welches sich positiv auf die Beprobungsdichte und die mitzuführende Last auf dem Fahrzeug auswirkt. Ferner kann durch die chloridhaltige Extraktionslösung das Ausbluten der Referenzelektrode und damit die Alterung der Elektrode verringert werden.

5.5 Standardadditionsverfahren

Zur Charakterisierung der Matrixeffekte auf die Antimonelektrode wurden die verschiedenen Lösungen und Suspensionen mithilfe von definierten Volumina an Salzsäure oder Natronlauge aufgestockt und die erhaltenen Messkurven mit denen der pH-Glaselektrode verglichen. Zur Erstellung der Messkurve wurde jeweils das letzte gemessene Potenzial vor der nächsten Zugabe der Aufstockungslösung gewählt.

5.5.1 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Extraktionslösungen

Bei dieser Untersuchung wurden die entsprechend der DIN ISO 10390 empfohlenen Extraktionslösungen vorgelegt und anschließend mit HCl aufgestockt.

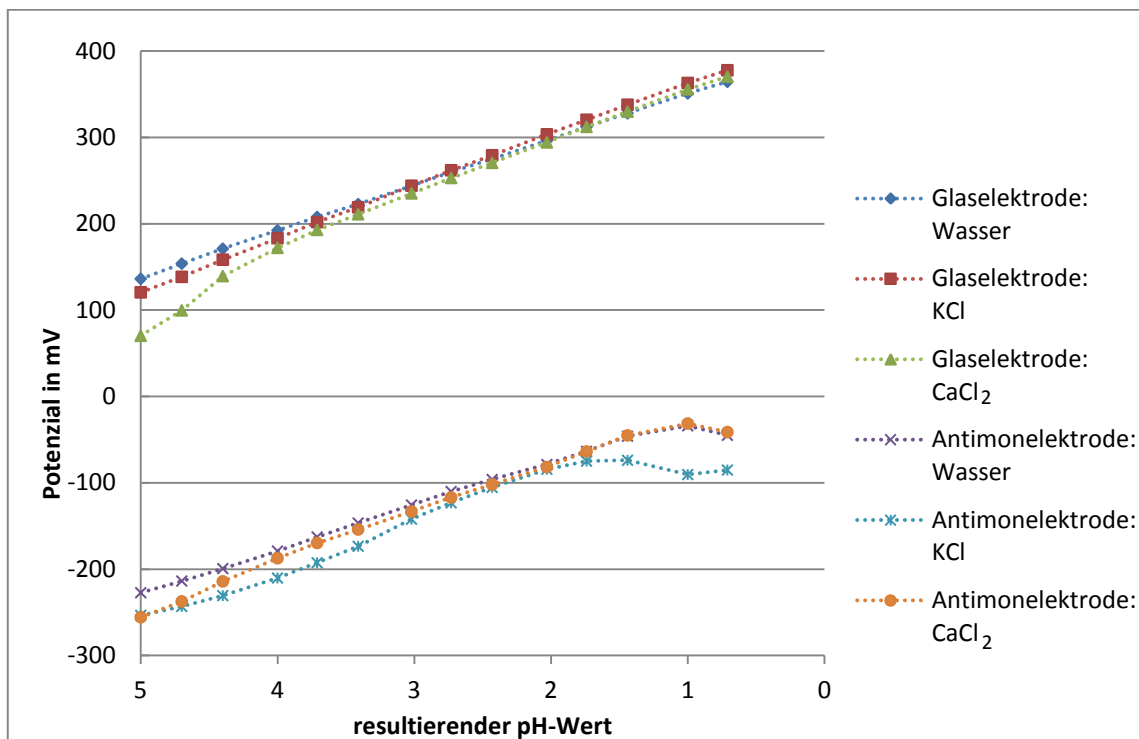


Abbildung 27: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure in verschiedenen Extraktionslösungen

In Abbildung 27 ist zu beobachten, dass die Potenziale der unterschiedlichen Lösungen sich in Richtung der stark sauren pH-Werte langsam annäherten. Bei der Antimonelektrode war in der Kaliumchloridlösung ein Wendepunkt im leicht sauren Bereich zu verzeichnen. Die Kurven der Extraktionslösungen liefen bei der Sb-Elektrode bei pH 2,0 zusammen. Unterhalb dieses pH-Wertes war eine Abnahme der Sensitivität der Elektrode zu beobachten; erst für die KCl-Lösung, dann ab pH 1 auch für Wasser und die CaCl_2 -Lösung. Die Messung der sauren Aufstockung mit der Glaselektrode ist durch ein durchgängig schnelles Ansprechverhalten gekennzeichnet. Dies ist auch in Abbildung 39 im Anhang deutlich sichtbar, in der die Aufstockung über den gesamten Zeitraum dargestellt ist. Die erhaltenen Plateaus waren sehr stabil und die Einstellzeit sehr gering. Aufgrund der Abweichungen von der Linearität kann nur bis pH 2,00 bei der pH-Messung mit der Sb-Elektrode eine quantitative Aussage gefällt werden. Der hohe Potenzialabfall bei der Messung der KCl-Lösung ließ auf eine Wechselwirkung zwischen den Kalium-Ionen und der Antimonelektrode schließen. Auf

einen starken Salzfehler von Kaliumchlorid bei der Messung mit der Sb-Elektrode wurde schon von King hingewiesen [King, 1933].

Die basische Aufstockung der drei Lösungen erfolgte unter definierter Zugabe von Natriumhydroxidlösung (siehe Tabelle 10). Die pH-Wert-Änderungen wurden mithilfe der Glas- und Sb-Elektrode detektiert. Zur Vorbereitung wurden die Lösungen eine Stunde mit Stickstoff durchspült und die Messung in einem dichten Gefäß mit Deckel durchgeführt, um gelöstes CO_2 zu vertreiben und das Eindringen von CO_2 zu vermeiden. Dennoch konnte ein Kohlenstoffdioxideintrag nicht vollständig verhindert werden.

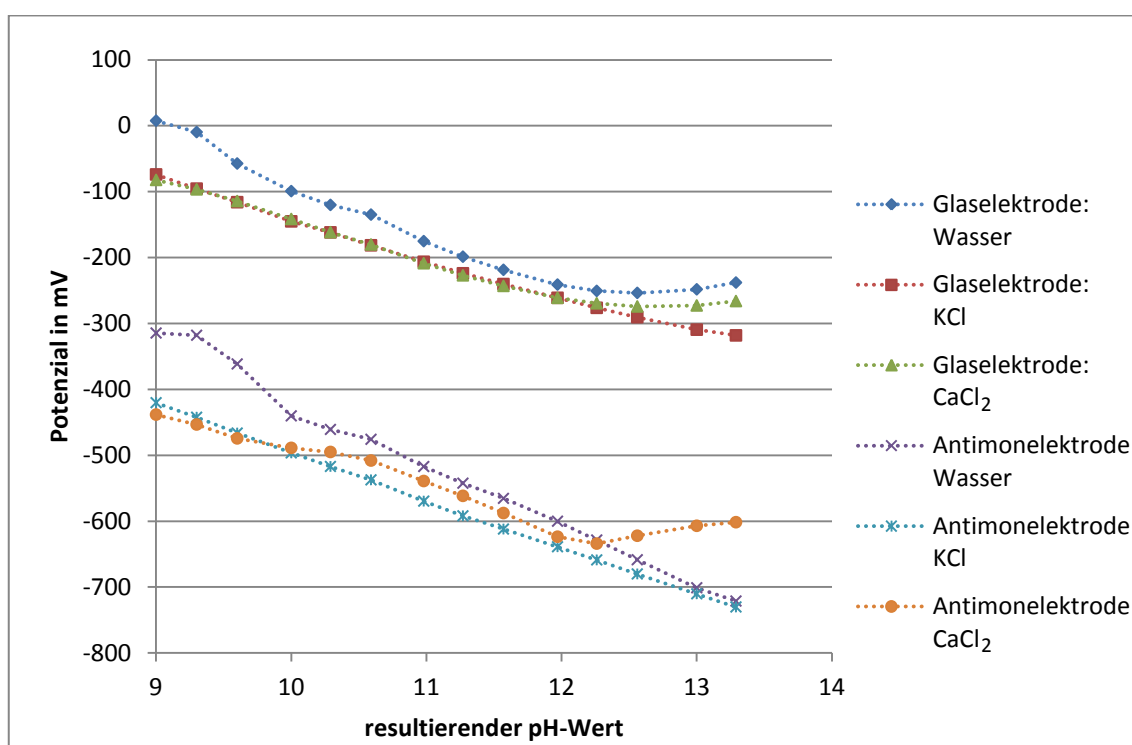


Abbildung 28: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid in verschiedenen Extraktionslösungen

In Abbildung 28 zeigt sich bei der Messung mit der Glas- und Antimonelektrode im schwach basischen Bereich eine Abweichung der Wasser- von den Salzlösungen um ca. 90 -100 mV. Ursächlich für diese Abweichung ist der nicht vollständig vermeidbare Kohlenstoffdioxideintrag aus der Luft, welcher den pH-Wert des ionenarmen Wassers beeinflusst und bei der Zugabe der NaOH-Lösung erst „titriert“ werden muss. In Richtung der stark basischen pH-Werte näherten sich die Potentiale der Wasserlösung an die der Salzlösungen an. Ab pH 11,97 wurde bei Wasser und der CaCl_2 -Lösung zuerst keine Potenzialveränderung mehr festgestellt und ab pH 12,56 sogar ein

Anstieg der Potenziale beobachtet. Dies spiegelt den Alkali-Fehler der Glaselektrode wider. Die Messung in der KCl-Lösung mit der Glaselektrode und Sb-Elektrode zeigte hingegen ein durchgängiges lineares Verhalten. Für die 10^{-2} M CaCl_2 -Lösung ist mit der Sb-Elektrode im schwach basischen Bereich ab pH 10,00 bis 10,59 eine Stagnation bei der Bestimmung des pH-Wertes zu beobachten und ab dem pH-Wert 12,26 ändern sich die Potenziale bei den Zugaben sogar in die positive Richtung. Die konzentrierte Kaliumchloridlösung zeigte im untersuchten basischen Bereich eine lineare Korrelation. Die vollständige Messkurve ist in Abbildung 40 im Anhang aufgeführt.

5.5.2 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Boden-Extraktionslösungs-Suspensionen

In der nächsten Untersuchungsreihe wurden die Extraktionslösungen im Verhältnis 10:1 mit saurem Boden aufgeschlämmt und eine Aufstockung mit HCl durchgeführt, um den Einfluss der Bodenproben zu eruieren.

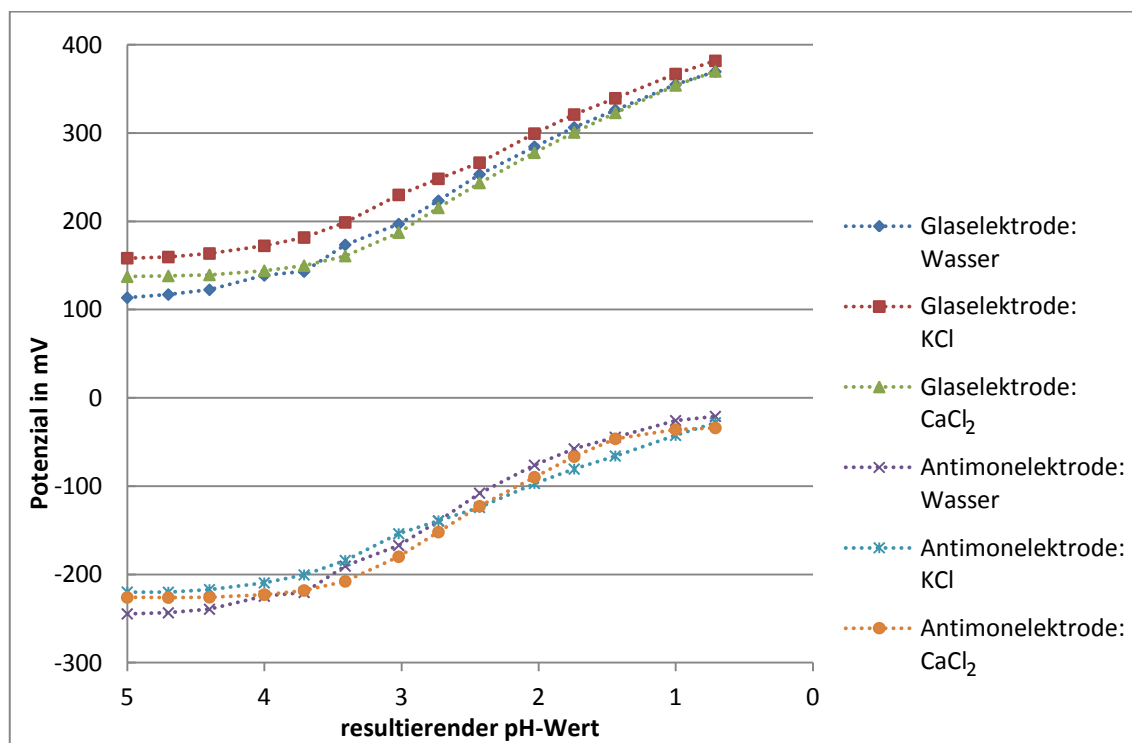


Abbildung 29: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure in verschiedenen Bodensuspensionen (Bodenprobe 8649-91) mit Extraktionslösung (1:10)

Bei Glas- sowie Sb-Elektrode besaßen die Wasseraufschlämungen wie erwartet im schwach sauren Bereich die niedrigsten Potenziale. Ab pH 4,00 näherten sich die Potenziale denen der Salzlösungen an. Auffällig ist der sigmoidale Verlauf der

Potenziale aller Suspensionen. Dieser ist bei der Antimonelektrode noch etwas stärker ausgeprägt als bei der Glaselektrode. Im schwach sauren Bereich lässt sich der verzögerte Anstieg durch die vorhandenen Puffersysteme des Bodens begründen. Zwischen pH 5,00 und 4,00 findet hauptsächlich ein Ionenaustausch statt. Der Kationenaustausch ist ebenfalls in Abbildung 41 im Anhang beim Einstellverhalten der Elektroden auf die pH-Werte sichtbar. Es war eine starke Drift nach Zugabe der HCl zu beobachten, welches auf die langsame Einstellung des Gleichgewichts bei der Bindung der H^+ -Ionen an die basischen Gruppen der Oberfläche zurück zu führen ist. Im Gegensatz zur Glaselektrode kann ab pH 1,97 keine Korrelation der Potenziale zum pH-Wert für die Antimonelektrode in den Aufschlämmungen mehr festgestellt werden.

Die Messung der Aufschlämmungen wurde für die Aufstockung mit NaOH wiederholt. Für die $CaCl_2$ -Aufschlämmung musste allerdings die Bodenprobe 8599-648 verwendet werden, da nicht mehr genug von der zuvor verwendeten Ackerprobe zur Verfügung stand.

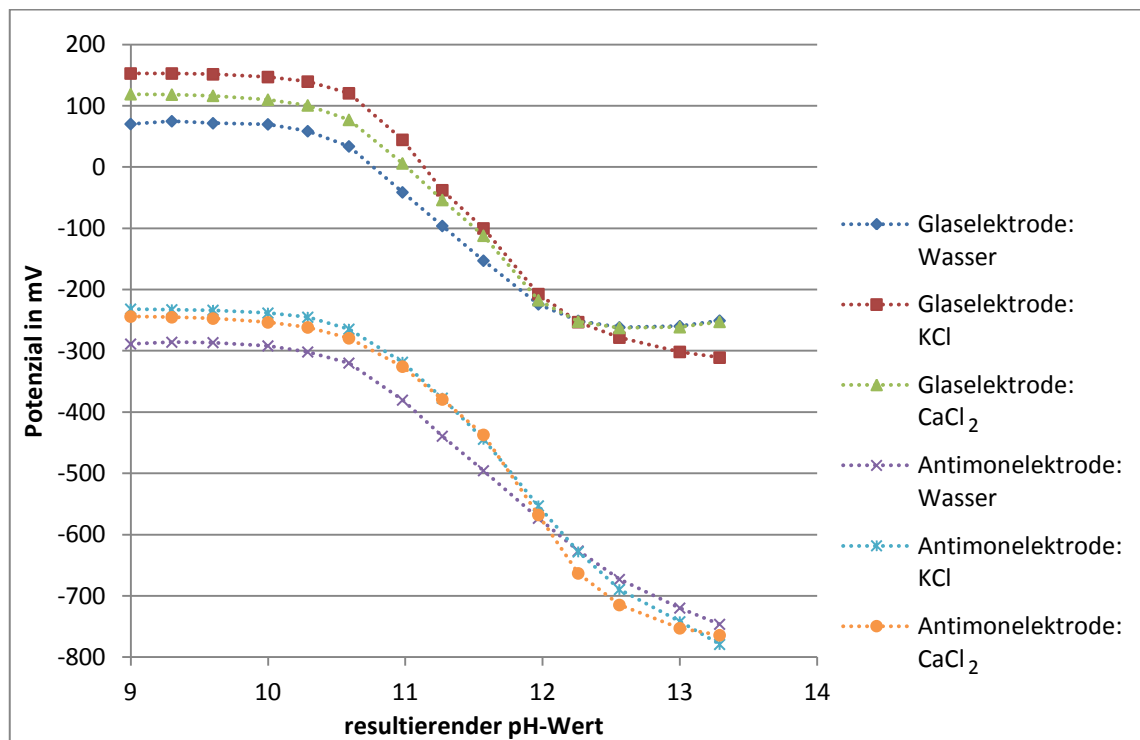


Abbildung 30: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid in verschiedenen Bodensuspensionen (Bodenprobe 8649-91 oder 8599-648 für die $CaCl_2$ -Lösung) mit Extraktionslösung (1:10)

Im schwach basischen Bereich zeigten beide Elektroden kaum Ansprechen auf die NaOH-Zugabe. Die Pufferung der Base wurde durch die Puffersysteme der

Kohlensäure und der organischen Substanzen bewirkt. Die Einstellzeit nach der Zugabe von NaOH war dementsprechend lang, wie in Abbildung 42 im Anhang deutlich zu sehen ist. Ebenso wie bei der sauren Aufstockung sind sigmoidale Kurvenverläufe kennzeichnend. Weiterhin wurde für die Glaselektrode ab pH 12,26 anfangs keine Potenzialveränderungen in der Wasser- und CaCl_2 -Lösung festgestellt, wobei ab pH 13,00 sogar ein Anstieg der Potenziale zu beobachten war. Dieser Effekt war auch schon bei der basischen Aufstockung der Extraktionslösungen in Abbildung 28 sichtbar und ist auf die Alkalifehler zurückzuführen. Die Messung der Calciumchlorid-Boden-Suspension mit der Sb-Elektrode zeigte ein stärkeres Ansprechen auf pH-Wert Änderungen ab pH 11,57. Ab pH 12,26 konnte eine Abnahme der Steilheit der Kurve beobachtet werden. Im Gegensatz zur Messung in der CaCl_2 -Lösung ohne Bodenprobe ist hier keine Änderung der Potenziale in die positive Richtung bei der Zugabe an NaOH zu beobachten.

5.5.3 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Boden-Extraktionslösungs-Suspensionen und 10^{-4} M Eisen(III)-Ionen

In Abbildung 31 wurde den Bodensuspensionen 10^{-4} M Eisen(III)-Ionen zugegeben, um eine potenzielle Abhängigkeit des pH-Wertes von diesem Störion zu untersuchen.

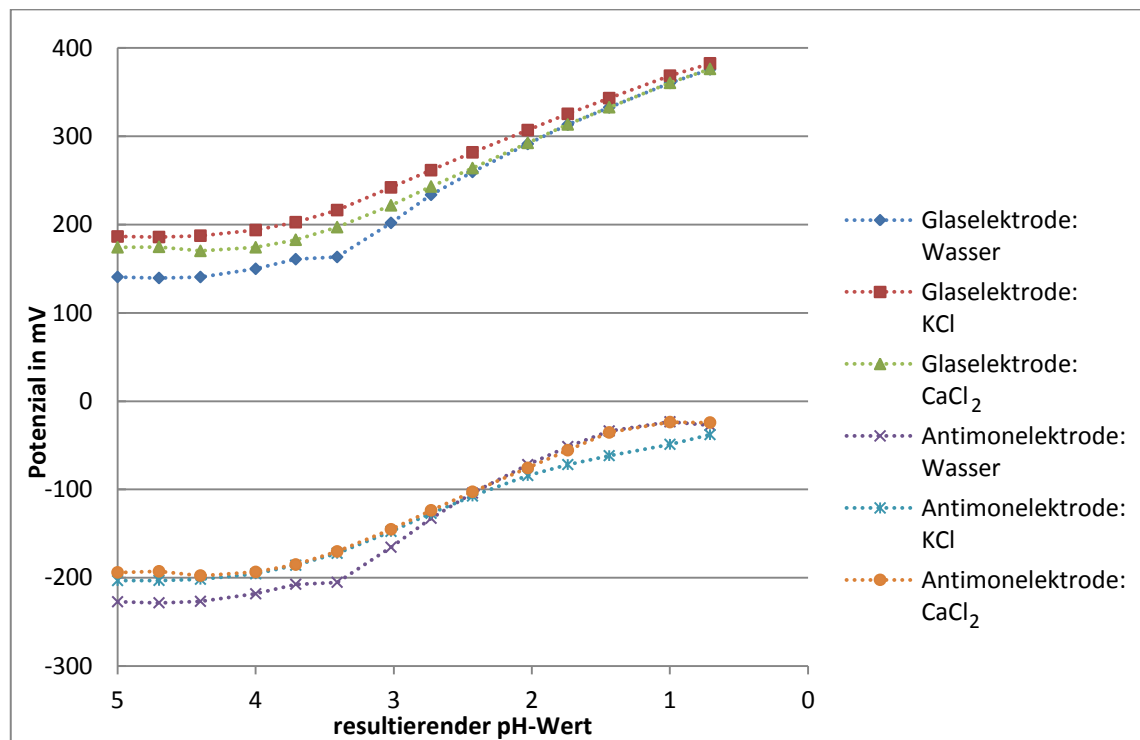


Abbildung 31: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und 10^{-4} M Fe(III)-Ionen

Bei der Antimonelektrode flachten die Kurven im stark sauren Bereich ab. Ebenso, wie bei der sauren Aufstockung der Boden-Extraktionslösungs-Suspensionen sind sigmoidale Kurvenverläufe zu beobachten. Diese gleichen stark den sauren Aufstockungen der Bodenaufschlammungen aus Abbildung 29. Ein deutlicher Einfluss des 10^{-4} molaren Fe(III)-Gehaltes ist nicht zu erkennen.

Für die Untersuchung des Einflusses der Eisen(III)-Ionen wurde ebenfalls eine basische Aufstockung durchgeführt (siehe Abbildung 32).

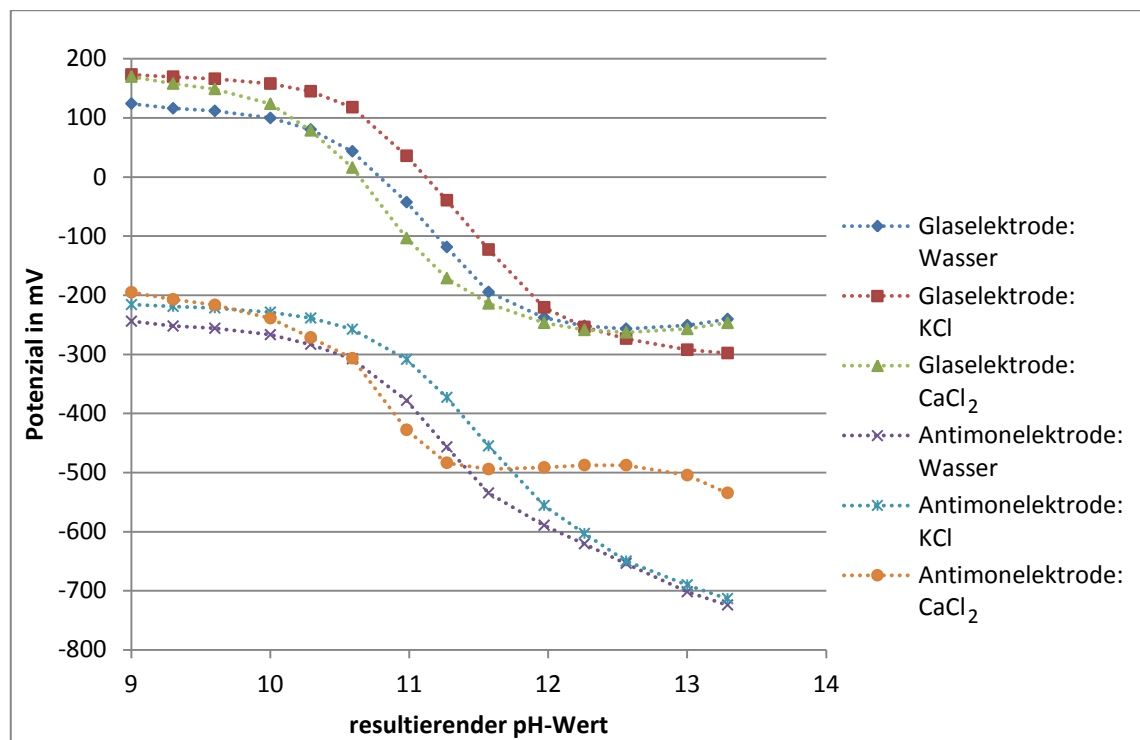


Abbildung 32: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und 10^{-4} M Fe(III)-Ionen

Zu Beginn der Aufstockung mit NaOH waren sehr geringe Potenzialänderungen beobachtbar, aufgrund der schon beschriebenen Ionenaustauschreaktionen. Die unterschiedlichen Messungen der Extraktionslösungen mit der Glaselektrode näherten sich, wie in Abbildung 30, bei pH 12,26 an. Ab diesem pH-Wert war auch ein Anstieg der Potenziale bei der Wasser- und CaCl_2 -Suspension zu beobachten. Die Wasser-, KCl- und CaCl_2 -Aufschlammung zeigten bei der Messung mit der Antimonelektrode ein ähnliches Verhalten, wie bei der Messung ohne Eisen-Ionen. Somit kann geschlossen werden, dass die Eisen(III)-Ionen in der verwendeten Konzentration keinen deutlichen Einfluss auf die Elektrodeigenschaften besitzen.

5.5.4 Standardadditionsverfahren mit Vorlage der Boden-Extraktionslösungs-Suspensionen und $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen

Abschließend wurde die Auswirkung eines Redox-Puffers auf die Messungen untersucht, da ein Einfluss auf die Sb-Elektrode nicht ausgeschlossen werden kann. Dazu wurden der Boden-Suspension $2,5 \cdot 10^{-2}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - und $2,5 \cdot 10^{-2}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen zugesetzt, welche in der vorgelegten 50 mL-Lösung eine resultierende Gesamtkonzentration von 10^{-3} M ergaben. Die Messungen mit der Glas- und Sb-Elektrode sind in der Abbildung 33 dargestellt.

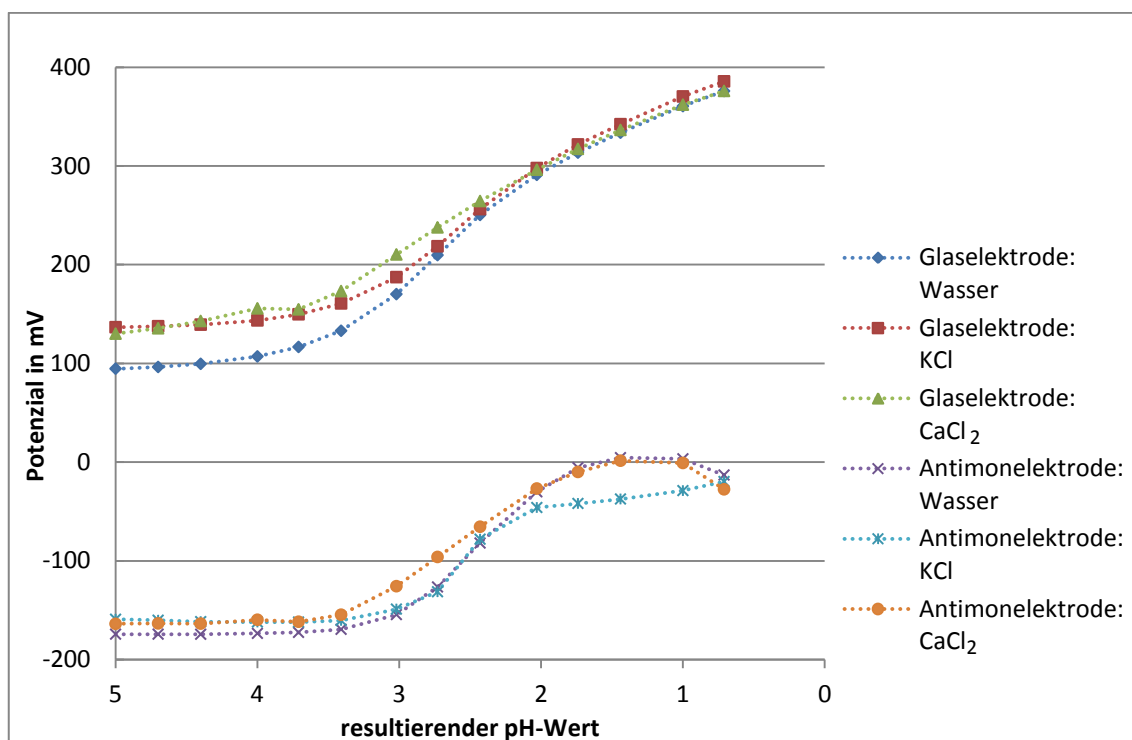


Abbildung 33: Standardadditionsverfahren mit Salzsäure von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen

Bei der sauren Aufstockung war, wie erwartet, bei der Glaselektrode dasselbe Potenzialverhalten erkennbar, wie ohne Zugabe von redoxaktiven Substanzen (siehe Abbildung 29), da diese Elektrode keine Redoxabhängigkeit zeigt. Daher können potenzielle Veränderungen der Sb-Elektrode mit dem redoxunabhängigen Verhalten der Glaselektrode verglichen werden. Allein die Anfangspotenziale bei pH 5,00 waren leicht erniedrigt im Vergleich zu den anderen sauren Aufstockungen. Im Gegensatz dazu waren die Anfangspotenziale bei der Messung mit der Antimonelektrode leicht erhöht. Im sauren Milieu ist keine signifikante Beeinflussung der Antimonelektrode durch das Redoxpaar bei den Aufstockungen der verschiedenen Lösungen erkennbar.

Die basischen Aufstockungen unter Zugabe von $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen mit der Glas- und Sb-Elektrode sind in der Abbildung 34 dargestellt.

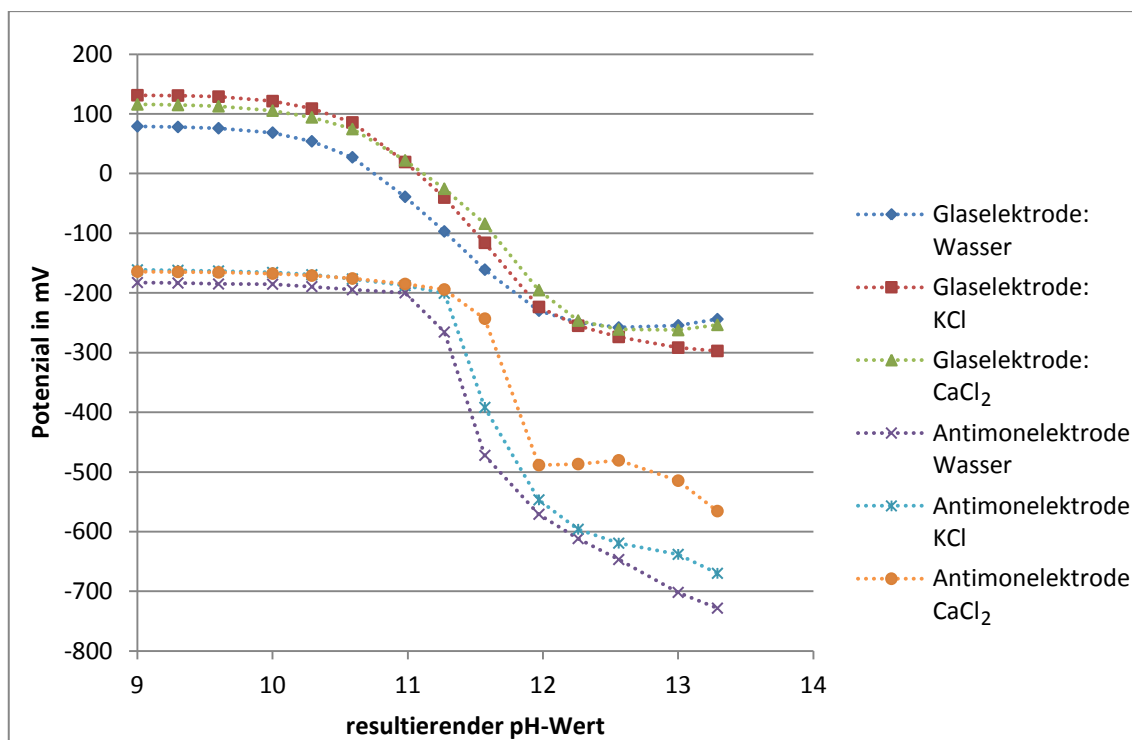


Abbildung 34: Standardadditionsverfahren mit Natriumhydroxid von Ackerboden 1 mit Extraktionslösung und $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen

Die zu Beginn ermittelten Potenziale bei der Messung mit der Glaselektrode glichen denen aus der basischen Aufstockung der einfachen Bodensuspensionen (siehe Abbildung 30). Ebenso der Kurvenverlauf und die Annäherung der Kurven bei pH 12,26 waren denen der Abbildungen Abbildung 30 und Abbildung 32 vergleichbar. Somit ist, wie zu erwarten, kein Effekt der redoxaktiven Eisensubstanzen auf die Glaselektrode festzustellen. Bei der Messung mit der Antimonelektrode waren, wie bei der sauren Aufstockung, leicht erhöhte Anfangspotenziale zu verzeichnen. Ein deutliches Ansprechen der Sb-Elektrode auf die Zugabe von Natriumhydroxid war aber erst ab einem pH-Wert von 11,27 zu beobachten. Darauf folgend wurde ein starker Potenzialabfall von nahezu 200 mV für eine pH-Wert-Änderung von nur 0,3 Einheiten detektiert. Bei der Messung der CaCl_2 -Aufschlammung war ab pH 11,97 keine Änderung der Potenziale mehr erkennbar, vergleichbar den Beobachtungen der basischen Aufstockungen mit reiner CaCl_2 -Lösung oder der Bodensuspension mit Eisen(III)-Zusatz.

Die Antimonelektrode spricht deutlich auf das Redoxpaar an. Sichtbar war dies an dem höheren Potenzial zu Beginn der Messung, der nicht vorhandenen Reaktion auf die Zugabe von Natriumhydroxid im schwach basischen Bereich und dem sich anschließend hohem Potenzialabfall ab pH 11,27. Zur Abschätzung der auftretenden Effekte auf die Antimonelektrode durch die Zugabe von redoxaktiven Agenzien zur Bodensuspension wurde das Potenzialverhalten bei der Zugabe des Redoxpaares mithilfe von Redox-, Glas- und Antimonelektrode verfolgt.

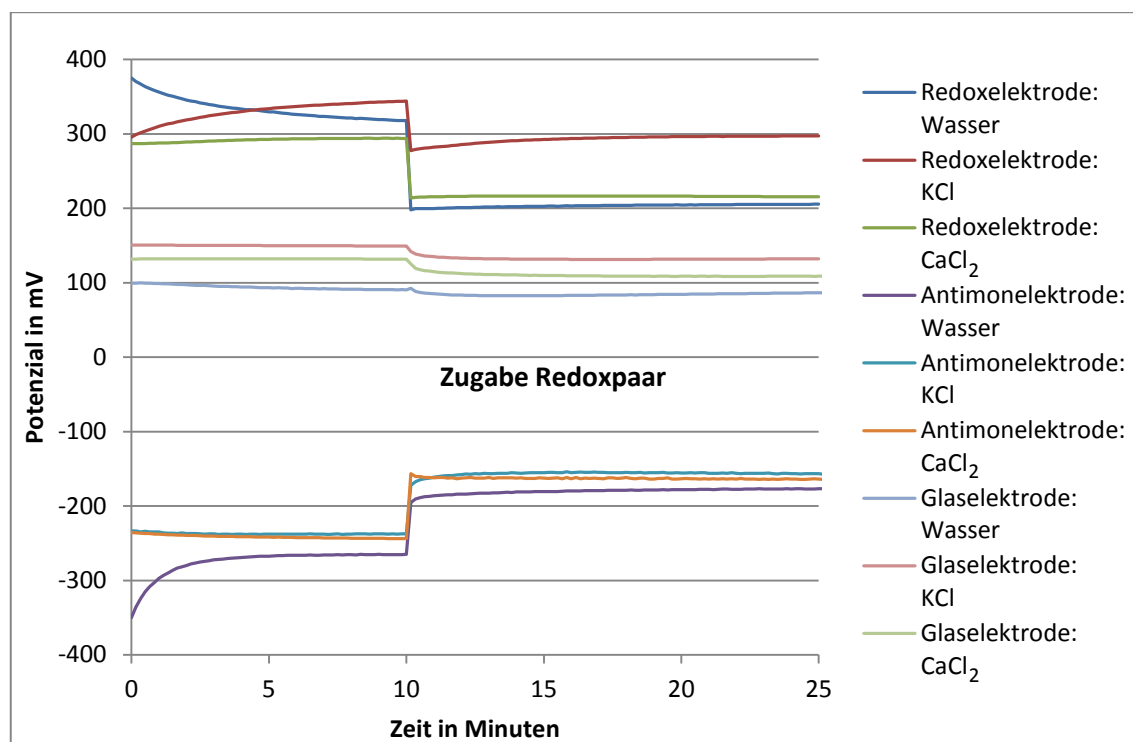


Abbildung 35: Bestimmung des Ansprechverhaltens der einzelnen Elektroden auf die Zugabe von $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen zu Ackerboden 1 mit Extraktionslösung

In Abbildung 35 war für die Redoxelektrode eine Potenzialabsenkung um ca. 100 mV nach Zugabe des Redoxsystems nach zehn Minuten zu den verschiedenen Bodensuspensionen zu beobachten. Die Glaselektrode zeigte kaum Reaktion auf die Zugabe. Die Potenziale sanken um ca. 10 mV pro Lösung. Die Sb-Elektrode zeigte im Gegensatz zur Redoxelektrode einen Potenzialanstieg von ca. 80 mV, also um 1,4 pH-Einheiten, nach Zugabe des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Redoxpaares an. Dies kann durch eine Redoxreaktion an der Oberfläche der Elektrode hervorgerufen werden und bedarf weiterer Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr realisiert werden konnten.

6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Messgenauigkeit der Antimonelektrode zeigten nach zehn wiederholten Kalibrierungen eine Standardabweichung von $\pm 0,05$ pH-Einheiten und waren damit voll ausreichend für die angestrebte Aufgabenstellung. Für die Kalibrierung der Antimonelektrode wurde ein Abnahme der Steilheit bei pH 7,2 von -56,75 mV/pH auf -41,88mV/pH im alkalischen Bereich ermittelt, die bei den Kalibrierungen bei späteren Anwendungen berücksichtigt werden muss. Die Langzeitstabilität der Sensoren konnte mit über 150 Messreihen in Bodensuspensionen nachgewiesen werden.

Um die Antimonelektrode in realen Matrices zu testen, wurden verschiedene Bodenproben gesammelt. Für diese konnten deutlich unterschiedliche Ionengehalte nachgewiesen werden. Der Ionengehalt hängt maßgeblich von der Bodenart und der Düngung ab. Ackerboden 1 wurde als toniger Schluff mit einer starken Acidität und einer hohen Ionenkapazität identifiziert. Der Ackerboden 2 war von lehmig toniger Art und schwach alkalisch mit einer ebenfalls hohen Ionenkapazität. Ackerboden 3 war stark sauer mit sandiger Bodenqualität und einer geringen Ionenkonzentration.

Für die DIN- und DIN-nahen pH-Messungen des Ackerbodens 1 wurden sehr geringe Standardabweichungen von 0,10 - 0,05 für die Glaselektrode und 0,09 - 0,04 für die Sb-Elektrode festgestellt. Die Wiederholpräzision von 0,15 pH-Einheiten laut DIN ISO 10390 wurde allerdings nur bei der Kaliumchloridlösung mit der Sb-Elektrode erfüllt. Da eine Messgenauigkeit von 0,4 für den Feldeinsatz angestrebt wird, sind die leicht erhöhten Wiederholpräzisionen zu vernachlässigen, weshalb die Antimonelektrode für einen Einsatz auf diesem Boden gut geeignet wäre. Ebenso lagen die Wiederholpräzisionen der Antimonelektrode für den alkalischen Boden 2 für pH > 8 bei allen Extraktionslösungen unterhalb der tolerierten Abweichung von 0,4 pH-Einheiten. Diese Anforderung wurde ebenfalls für den sauren Ackerboden 3 mit einer gemessenen Differenz von weniger als 0,15 pH-Einheiten für die KCl- und CaCl₂-Aufschlämmung erfüllt.

Bei der Reduzierung des Volumens der Extraktionslösungen stellte sich das 1:1 Volumenverhältnis von Boden zu CaCl₂-Lösung für eine angestrebte Messzeit von 30 Sekunden als am geeignetsten heraus. Bei dieser Suspension war bei jedem der untersuchten Böden eine sehr niedrige pH-Differenz zwischen der Glas- und Antimonelektrode (-0,01 bis -0,07) zu beobachten und die Abweichung der erhaltenen pH-Werte von den DIN- und DIN-nahen pH-Messungen (Antimon-Elektrode – zur DIN-

Bestimmung: von 0,03 bis -0,08) war gering. 1 M Kaliumchloridlösung erwies sich bei den Untersuchungen jedoch als ungeeignet zur Aufschlämmung der Bodenproben, wenn die Sb-Elektrode zur Messung verwendet wurde. Wie schon von King und Best beschrieben, wurden hohe Differenzen zu den pH-Werten der Glaselektrode detektiert. So konnten gegenüber der pH-Messung nach DIN für Ackerboden 1 eine Abweichung von bis zu $\pm 0,31$, für Ackerboden 2 von $\pm 0,20$ und für Ackerboden 3 sogar von $\pm 0,34$ pH-Einheiten beobachtet werden. Auch bei der Variation des Volumens der Extraktionslösungen zur Aufschlämmung der drei Ackerböden wurden bei 1:1 oder 1:2 Suspensionen mit KCl-Lösung keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten. Als Fazit der Messreihe zeigte sich, dass eine Messzeit von einer halben Minute ausreicht, wenn die Aufschlämmung der Bodenprobe mit geringen Volumina Calciumchlorid (1:1 oder 1:2) vorgenommen wurde.

Der ausgeprägte Kaliumchloridfehler der Antimonelektrode (siehe Abbildung 16) konnte auch bei den sauren Aufstockungen gezeigt werden. Für die CaCl_2 -Lösung wurde ab pH 11 bei weiterer Zugabe von Base eine Umkehr der Potenziale in positive Richtung beobachtet, die einer Anwendung entgegen sprechen würde. Allerdings sind Boden-pH-Werte $> \text{pH } 10$ sehr selten, so dass dieser Nachteil für die geplante Entwicklung in Kauf genommen werden kann.

Abschließend wurde bei den Untersuchungen die Redoxabhängigkeit der Sb-Elektrode thematisiert. So wurde bei der Antimonelektrode ein großer positiver Potentialsprung durch die Zugabe von redoxaktiven $5 \cdot 10^{-4}$ M Gehalten an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen in Lösung beobachtet. Diese zugegebenen Konzentrationen an Redoxspezies sind allerdings weit über den üblichen Konzentrationen in Böden, so dass kein negativer Effekt auf die Messergebnisse bei der Untersuchung von Bodenproben befürchtet wird. Dennoch soll dieser Effekt in weiteren Messreihen später noch näher aufgeklärt werden.

7 Summary

The examination of the measurement accuracy of the antimony electrode showed after ten repeated calibrations a standard deviation of ± 0.05 pH units and had been entirely sufficient for the specific task. It was found that the slope of the calibration plot of the antimony electrode decreased at a pH value of 7.2 from -56.75 mV/pH to -41.88 mV/pH in the alkaline range which must be taken into account for calibrations in later applications. The long-term stability was with over 150 measurements in soil suspensions established.

For testing of the antimony electrode in real matrices different soil samples have been collected. Different ion concentrations could be determined in the soil samples. The ion content depends decisively on the soil type and fertilization. Farmland 1 was identified as a clayey silt with a strong acidity and a high ion capacity. The farmland 2 was of a loamy clay type and weak alkaline with an also high ion capacity. Farmland 3 was also strongly acidic with a sandy character and a minor ion concentration.

For the pH measurement according to DIN and close to DIN of the farmland 1 was stated a good standard deviation of $0.10 - 0.05$ for the glass electrode and $0.09 - 0.04$ for the antimony electrode. The repeatability of 0.15 pH values in accordance to DIN ISO 10390 was only fulfilled by application of the KCl solution. This complies however with the requirements in the project because an accuracy of 0.4 pH units is still sufficient enough. Consequently the antimony electrode would be well suited for the field application on these kinds of soils. Furthermore the repeatability for the pH measurements of the antimony electrode achieved with the alkaline farmland 2 was below the tolerated deviation of 0.4 pH for $\text{pH} > 8$ for all extraction liquids. This requirement has also been fulfilled for the acidic farmland 3 with a deviation below 0.15 pH for $\text{pH} \leq 7$ for the KCl and CaCl_2 suspensions.

For the diminishment of the volume of the extraction liquid it was shown that the 1:1 volume ratio from soil to CaCl_2 solution was most appropriate for an intended measuring time of 30 seconds. With this solution for each examined soil a very low pH difference between the glass and the antimony electrode (-0.01 to -0.07) was indicated and the deviation of the obtained pH values from the pH measurements according to DIN and close to DIN (antimony electrode – DIN: 0.03 to -0.08) was also small. 1 M potassium chloride solution however has proved to be not suitable for suspension of the soil samples if the antimony electrode was used for measurement. A high deviation compared with pH values of the glass electrode was already described by King and

Best. Towards the pH measurement according to DIN for farmland 1 a deviation up to ± 0.31 , for farmland 2 of ± 0.20 and for farmland 3 of even ± 0.34 pH values was stated. With regard to the volume variation of the extraction liquids for the suspension of the three farmlands no satisfactory results with KCl suspensions were achieved. In the experimental series was demonstrated that a measurement time of half a minute is sufficient if a suspension with minor volumes of calcium chloride (1:1 or 1:2) is applied.

The distinctive error of the antimony electrode caused by potassium chloride (see figure 16) could also be demonstrated by the standard additions of HCl solutions. For the CaCl_2 solution above a pH of 11 a reversal of the potentials in positive direction was observed when further NaOH standard solutions were added. This is a disadvantage for the intended application. However, the soil pH values are mostly under pH 10 so that this limitation can be accepted.

Finally the redox dependence of the antimony electrode was examined. For the antimony electrode an increase of the potential could be observed after the addition of redox active $5 \cdot 10^{-4}$ M amounts of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions. These added concentrations of redox species are yet still far above the common redox concentrations in natural soils so that no negative effect on the measurement results has to be feared. Nevertheless, this effect requires further consideration in future examinations.

8 Ausblick

Die Untersuchungen der drei verschiedenen Ackerböden mit der Antimonelektrode zeigten, dass die angestrebte Messung vor-Ort auf dem Acker mit diesen Metalloxidelektroden vielversprechend ist. Weiterhin konnte das Volumenverhältnis der notwendigen Extraktionslösungen zum Boden auf 1:1 bei Verwendung von 0,01 M CaCl_2 -Lösung verringert werden, so dass für den praktischen Einsatz nur geringere Mengen an Extraktionsmittel benötigt werden. Dennoch müssen die Untersuchungen zur pH-Messung nach DIN und DIN-nahen pH-Messung sowie die Variation des Volumens der Extraktionslösungen noch für zahlreiche andere Bodenarten mit unterschiedlichen Qualitäten weitergeführt werden. Anhand dieser Resultate können potenzielle Matrixeffekte erkannt, weiter minimiert und auch der Chemikalieneinsatz reduziert werden. Die Variation des notwendigen Volumens an Extraktionslösungen bleibt ein Untersuchungsgegenstand, da dadurch die pH-Messungen, aber auch die Fließeigenschaften der Suspension innerhalb der Messzelle beeinflusst werden. Eine Bestimmung des Einflusses der Huminsäuren-Gehalte der unterschiedlichen Bodenarten und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Elektroden-eigenschaften wird im weiteren Verlauf des Projektes ein Arbeitsschwerpunkt werden. Wie bei der sauren und basischen Aufstockung des Ackerbodens mit dem zugegebenen Redoxsystem deutlich wurde, ist eine nähere Charakterisierung des Redoxeinflusses auf die Antimonelektrode sinnvoll. Jedoch ist die gelöste Eisenkonzentration im Boden um ein Vielfaches geringer als in den durchgeführten Versuchen, weshalb auch der Redoxeinfluss dieser Matrix auf der Sb-Elektrode in der Praxis deutlich kleiner sein wird. Dennoch kann ein besseres Verständnis dieser Effekte Aufschluss über den Messprozess und über mögliche Gegenmaßnahmen zur Verringerung der Matrixeinflüsse geben. Des Weiteren könnte eine Aufklärung der Ursachen für die Störung oberhalb eines pH-Wertes von 12 bei der Verwendung von CaCl_2 -Extraktionslösung den Einsatz der Sb-Elektrode vereinfachen und auf weitere Anwendungsgebiete ausdehnen.

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit konnten wertvolle Resultate zur vor-Ort-Analytik des pH-Werts direkt bei der Bodenprobenahme gewonnen werden. Insbesondere die Messergebnisse in Bezug auf die zu verwendenden Extraktionslösungen und die empfehlenswerten Volumenverhältnisse bei der Extraktion der Bodenlösungen haben die Entwicklung deutlich vorangetrieben.

Literaturverzeichnis

Analytik Jena AG (2007) Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie

Bach, Baucke & Krause (2001) Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes. 1st Edition: Springer-Verlag

Bates (1961) Electrodes for pH Measurement. Journal of Electroanalytical Chemistry 2: 93-109

Best (1931) A Comparison of Methods for Determining the Hydrogen-Ion Concentration of Soils. The Journal of Agricultural Science 21: 337-365

Conklin Jr. (2014) Introduction to Soil Chemistry. 2nd Edition: John Wiley & Sons, Inc.

Degner (2009) pH-Messung. Der Leitfaden für Praktiker. 1. Auflage: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

DIN ISO 10390: Technisches Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“ (2005) Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes. Ausgabe 2005-12: Beuth Verlag GmbH

DIN 19682-2: Normausschuss Wasserwesen (NAW), Arbeitsausschuss NA 119-01-02-03 UA „Standortbeurteilung“ (2007) Bodenbeschaffenheit – Felduntersuchungen – Teil 2: Bestimmung der Bodenart. Ausgabe 2007-11: Beuth Verlag GmbH

DIN 19747: Normausschuss Wasserwesen (NAW) NA 119-01-02-01-02 AK PPM (2009) Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufbereitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen. Ausgabe 2009-07: Beuth Verlag GmbH

Evans, Ebdon, Fischer & Hill (1998) An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry. 1st Edition: John Wiley & Sons Ltd

Franke & Willaman (1928) Measurement of Hydrogen-Ion Concentration in the Control of Pulp and Paper Manufacture. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20: 87-95

Frimmel (1999) Wasser und Gewässer: Ein Handbuch. 1. Auflage: Spektrum Akademischer Verlag GmbH

Gisi, Schenker, Schulin, Stadelmann & Sticher (1997) Bodenökologie. 2. Auflage: Georg Thieme Verlag

- Gründler (2004) Chemische Sensoren. Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure. 1. Auflage: Springer-Verlag
- Harrison & Vridhachalam (1929) Application of the Antimony Electrode to the Determination of the pH Value and the Lime Requirement of Soils. India Department of Agriculture Memoirs - Chemical Series 10: 157-167
- Hock (1941) pH-Messungen in der Bodenkunde mit Hilfe der Antimon-Elektrode. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 25: 164-178
- Holze (2008) Nernstsche Gleichung. RÖMPP - Georg Thieme Verlag KG
- Kaden (2010) Geschichte der pH-Glaselektrode und der pH-Messtechnik. Technisches Messen 77: 129-139
- King (1933) Calibration and Salt Error of the Antimony Electrode. Its Application in Soil Reaction Measurements. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition 5: 323-327
- Kolthoff & Hartong (1925) The antimony electrode as an indicator for hydrogen ions and its application in potentiometric titrations of acids and bases. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 44: 113-120
- Kuntze, Roeschmann & Schwerdtfeger (1994) Bodenkunde. 5. Auflage: UTB Verlag
- Lajunen (1992) Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. 1st Edition: The Royal Society of Chemistry
- Landesanstalt für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau des Landes Sachsen-Anhalt (2008) Richtwerte für die Untersuchung und Beratung sowie zur fachlichen Umsetzung der Düngeverordnung (DüV). Veröffentlicht durch das Land Sachsen-Anhalt
- Martens-Menzel (2011) Physikalische Chemie in der Analytik. 2. Auflage: Vieweg + Teubner Verlag
- McMillan & Cameron (2005) Advanced pH Measurement and Control. 3rd Edition: ISA-The Instrumentation, Systems and Automation Society
- Parks & Beard (1933) The Theory of the Stick Antimony Electrode. The Journal of Physical Chemistry 37: 821-822
- Perley (1939) Characteristics of the Antimony Electrode. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition 11: 319-322

- Praktikum Chemo- und Biosensorik (2014) Versuch 2: Messung der Eisen(III)-Konzentration mittels Redoxelektroden / pH-Wertmessung mit ISFET
- Roberts & Fenwick (1928) The Antimony-Antimony Trioxide Electrode and its Use as a Measure of Acidity. *Journal of the American Chemical Society* 50: 2125-2147
- RÖMPP-Autor (2002) Bodenreaktion. RÖMPP - Georg Thieme Verlag KG
- Schäfer, Läubli & Dörig (2012) Monographie 8.014.5001: Ionenchromatographie. Metrohm AG
- Schaller & Fischer (1981) Die Verwendung von Antimon-Elektroden zur pH-Messung in Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 144: 197-204
- Scheffer & Schachtschabel (2010) Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Auflage: Spektrum Verlag
- Snyder (1928) The Application of the Antimony Electrode to the Determination of the pH Values of Soils. *Soil Science* 26: 107-112
- Stock, Purdy & Garcia (1958) The Antimony-Antimony Oxide Electrode. *Chemical Reviews* 58: 611-626
- Tan (2005) Soil Sampling, Preparation, and Analysis. 2nd Edition: CRC Press
- Tan (2013) Principles of Soil Chemistry. 4th Edition: CRC Press
- Uhl & Kestranek (1923) The Electrometric Titration of Acids and Bases with the Antimony Indicator Electrode. *Chemical Monthly* 44: 29-34
- Viehweger (Hrsg.), Eith, Kolb, Rumi & Seubert (2010) Monographie 8.792.5011: Praktikum der Ionenchromatographie. 2. Auflage: Metrohm AG
- Weiß (1991) Ionenchromatographie. 2. Auflage: VCH Verlagsgesellschaft mbH
- Welz (1975) Atom-Absorptions-Spektroskopie. 2. Auflage: Verlag Chemie
- Welz & Sperling (1997) Atom-Absorptions-Spektroskopie. 4. Auflage: WILEY-VCH Verlag GmbH
- WTW (2012) Leitfähigkeits-Fibel. WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH
- Ziechmann & Müller-Wegener (1990) Bodenchemie. Wissenschaftsverlag Mannheim

URL-1 (06/05/2014)

<http://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/duengung/basisinfos/einteilung-bodenarten-pdf.pdf>

URL-2 (07/06/2014) <http://www.bingo-ev.de/~kh3515/imgs/phmess/membran.gif>

URL-3 (11/06/2014) <http://www.ksi-meinsberg.de/kompetenzen/ISFETpH.pdf>

URL-4 (05/06/2014)

http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CEgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.hach-lange.de%2Fview%2FHIPDFDownloadController%3Bjsessionid%3D417AA7480BB9B92F677ECADCB0045C14.worker1%3FmediaCode%3D77482&ei=qpqQU_AtpYPIA-G3gdgB&usg=AFQjCNFc6tP_by_K-0aO8VOMgbOnXIOCKg&bvm=bv.68235269,d.bGQ

URL-5 (05/06/2014)

http://de.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Simple/0/redoxmessung.pdf

URL-6 (02/06/2014)

http://www4.fh-swf.de/media/downloads/fbin/wissenschaftlichemitarbeiter/roloff/extern_7/grundlagen_der_messtechnik_/Grundlagen_zur_Leitfaehigkeitsmessung.pdf

URL-7 (29/05/2014) <http://www.umweltlabor.de/Labor/Im21.gif>

Anhang

Tabelle 23: Fingerprobe zur Bestimmung der Bodenart in Anlehnung an die DIN 19682-2 und KA5 nach [DIN 19682-2, 2007]

Prüfung		Ergebnis	Weiter bei
1	Walnussgroße Bodenprobe zwischen den Handtellern zu einer Kugel formen und anschließend zu einer dünnen Walze von etwa halber Bleistiftstärke ausrollen	Nicht oder weniger gut ausrollbar, meist zerbröckelt die Walze bevor halbe Bleistiftstärke erreicht ist	2
		Leicht ausrollbar, Bodenwalze intakt oder nur schwach rissig	4
2	Boden zwischen Daumen und Zeigefinger reiben, Grad der Körnigkeit feststellen	Überwiegend körnig-rau	3
		Überwiegend mehlig-samtig	6
3	Boden zwischen den Handtellern reiben und rollen	Sehr wenig formbar, ein Ausrollen ist unmöglich	5
		Wenig formbar, ein Ausrollen ist überwiegend schwierig	6
4	Boden zwischen Daumen und Zeigefinger reiben, ggf. etwas befeuchten, auf Körnigkeit und Bindigkeit prüfen	Etwas schmierig-klebrig, gut form- und ausrollbar	7
		Dünner als auf halbe Bleistiftstärke ausrollbar, glänzende Reibfläche	8

Prüfung		Ergebnis		Bodenart	
				KA5	LUFA
5	Boden zwischen Daumen und Zeigefinger trocken reiben, auf Rauigkeit und Feinanteil prüfen	In den Fingerrillen haftet kein oder sehr wenig mineralische Feinsubstanz (FS)		Ss	1
		In den Fingerrillen haftet mineralische mehlig-stumpfe FS	Wenig FS	Su2	
			Wenig FS, etwas bindig	Sl2	
			Schwach mehlig	Su3	
			Viel FS	Su4	
6	Boden zwischen Daumen und Zeigefinger trocken reiben, auf etwa halbe Bleistiftstärke ausrollen	Boden bricht und krümelt beim Versuch ihn auszurollen, in den Fingerrillen haftet wenig bis viel FS, deutliche Sandgehalte		Sl3	2
		Nicht ausrollbar bis ausrollbar je nach Tongehalt, bricht bei geringem Sandgehalt schon bei geringer Verformung, in Fingerrillen haftet sehr wenig FS, deutlich sandig, etwas klebrig		St2	
		Nicht ausrollbar und formbar, in den Fingerrillen haftet sehr viel FS, sehr mehlig, Boden glitzert im Sonnenlicht		Uu	
		Nicht ausrollbar und formbar, aber gut haftend und rau-mehlig, Boden glitzert im Sonnenlicht, Sandanteil erkennbar		Us	
		Ausrollen schwierig, wenig formbar, reißt und bricht sehr leicht,	Schwach glänzende Reibfläche	Sl4	3
			Leicht mehlig	Slu	

		jedoch gut haftend und je nach Schluffgehalt raumehlig, deutlicher Sandanteil	Mehlige FS überwiegt	Uls	
		Ausrollen schwierig, wenig formbar, reißt und bricht leicht, gut haftend und mehlig-samtig, Sand im Allgemeinen nicht erkennbar		Ut2	
				Ut3	
7	Boden zwischen Daumen und Zeigefinger reiben und drücken, Körnigkeit und Formbarkeit beurteilen	Meist leicht ausrollbar, deutlich sandig, sehr klebrige FS		St3	4
		Beim Ausrollen etwas rissig je nach Bodenfeuchte, Boden mehlig-samtig und etwas klebrig, matte bis schwach glänzende Reibfläche	Kein Sand erkennbar	Ut4	
			Wenig Sand erkennbar	Lu	
		Beim Ausrollen etwas rissig, etwas seifig-schmierige FS mit deutlich fühlbarem wenig bis viel körnig-rauem Sandanteil	Nicht glänzende Reibfläche	Ls2	
			Glänzende Reibfläche	Ls3	
			Schwach glänzende Reibfläche	Ls4	
		Leicht bis sehr leicht ausrollbar,	Schwach glänzende	Lt2	

8		klebrig und schwach schmierig, mehr oder weniger sichtbarer Sandanteil	Reibfläche		5
			Sehr stark glänzende Reibfläche	Lts	
			Glänzende Reibfläche	Lt3	
	Boden mit etwas Wasser zwischen Daumen und Zeigefinger reiben und quetschen, Beurteilen der Gleitflächen und Prüfung am Ohr	Schmierig-klebrig mit deutlich fühlbarem Sandanteil	Stark glänzende Reibfläche	Ts2	4
			Glänzende Reibfläche	Ts3	
		Ts4			
		Boden fühlt sich mehlig-samtig an, Sandbestandteile nicht sichtbar und fühlbar, plastisch	Schwach glänzende Reibfläche	Tu4	5
			Glänzende Reibfläche	Tu3	
			Glänzende Reibfläche, stark plastisch	Tu2	
		Boden zähplastisch und klebrig, glänzende Reibfläche, sehr wenig Sand		Tl	
		Boden stark plastisch und klebrig, schwach glänzende bis glänzende Reibfläche, nur FS		Tt	

Tabelle 24: Wiederholgrenzen der pH-Messung [DIN ISO 10390, 2005]

pH-Bereich	Wiederholgrenze [pH]
$\text{pH} \leq 7,00$	0,15
$7,00 < \text{pH} < 7,50$	0,20
$7,50 \leq \text{pH} \leq 8,00$	0,30
$\text{pH} > 8,00$	0,40

Tabelle 25: Auflistung der Potenziale [mV] für pH 4,01, 6,86 und 9,18 von zehn Messungen für die Glas- und Antimonelektrode und den ISFET-pH-Sensor

Glaselektrode			Antimonelektrode			ISFET-pH-Sensor		
4,01	6,86	9,18	4,01	6,86	9,18	4,01	6,86	9,18
191,1	23,6	-103,8	-176,4	-343,1	-447,4	208,8	43,8	-82,4
185,4	18,7	-110,7	-170,8	-336,6	-442,3	211,8	47,9	-76,1
191,4	23,8	-101,7	-175,8	-342,0	-444,5	208,7	45,4	-78,4
189,0	21,4	-107,2	-175,1	-341,0	-444,4	213,2	49,1	-76,1
187,8	20,5	-109,4	-172,2	-336,1	-444,6	213,8	49,4	-76,5
186,4	19,7	-109,1	-172,4	-338,1	-443,1	210,5	45,5	-79,5
187,6	20,1	-107,8	-177,4	-343,9	-448,2	207,4	43,4	-81,1
190,7	22,4	-106,4	-177,8	-343,6	-447,5	210,9	46,4	-78,9
185,2	18,5	-109,8	-171,1	-341,7	-447,4	214,3	50,2	-76,6
188,7	21,2	-107,9	-175,3	-343,4	-449,8	209,2	44,0	-85,8

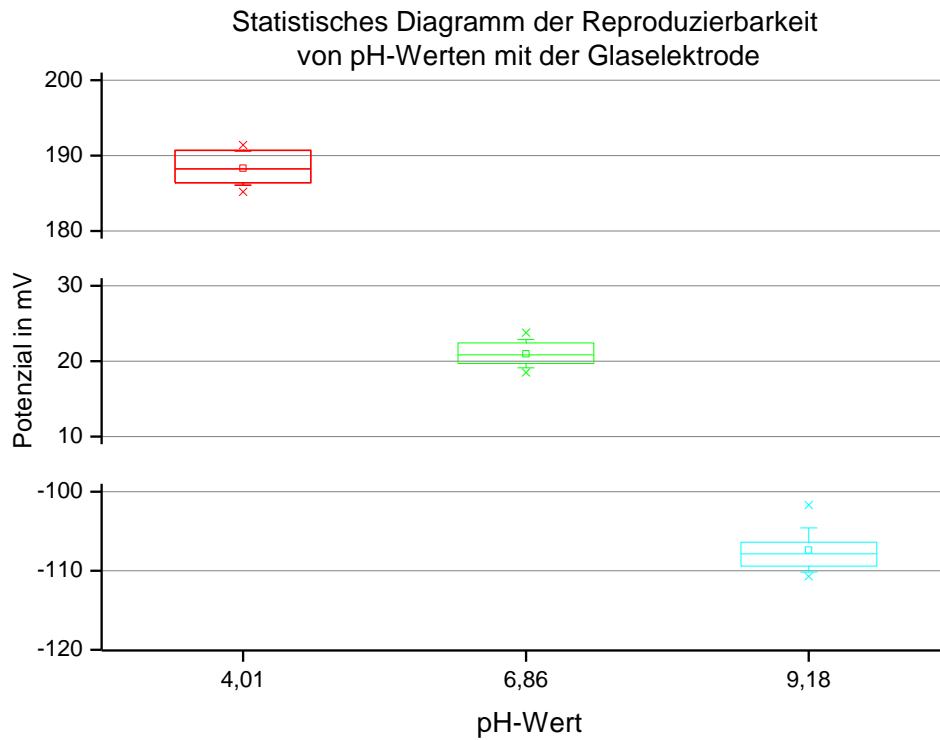


Abbildung 36: Box-Whisker-Plots nach n = 10 Kalibrierungen der Glaselektrode für die pH-Werte 4,01, 6,86 und 9,18 [Quadrat = Median, Box = 1. und 3. Quartil, x = Maximum/Minimum, Whisker = Standardabweichung]

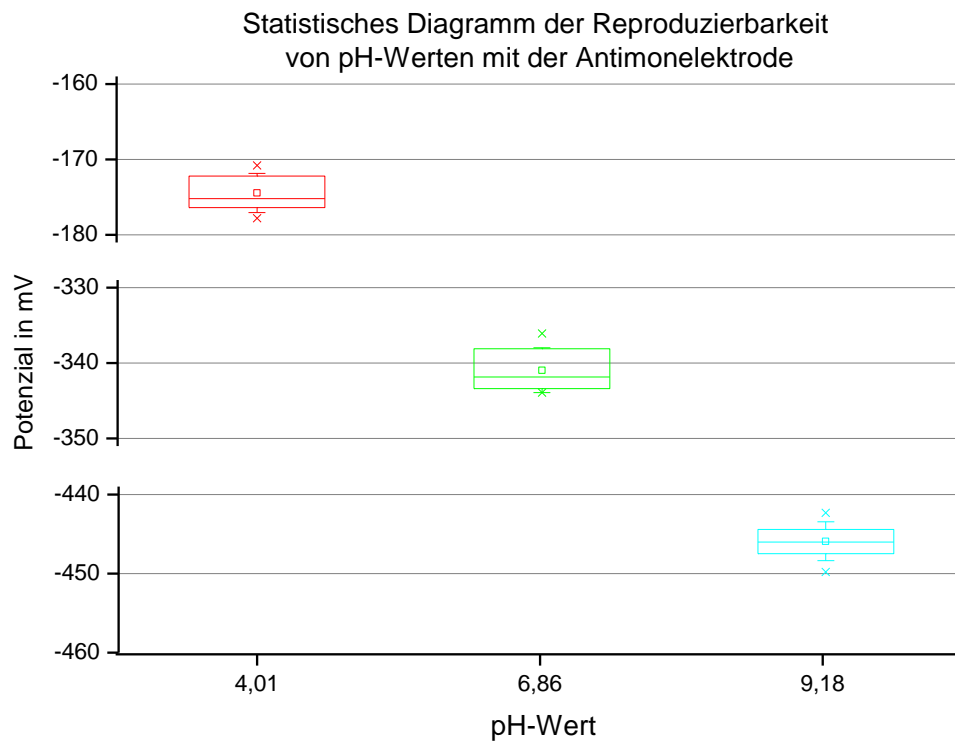


Abbildung 37: Box-Whisker-Plots nach n = 10 Kalibrierungen der Antimonelektrode für die pH-Werte 4,01, 6,86 und 9,18 [Quadrat = Median, Box = 1. und 3. Quartil, x = Maximum/Minimum, Whisker = Standardabweichung]

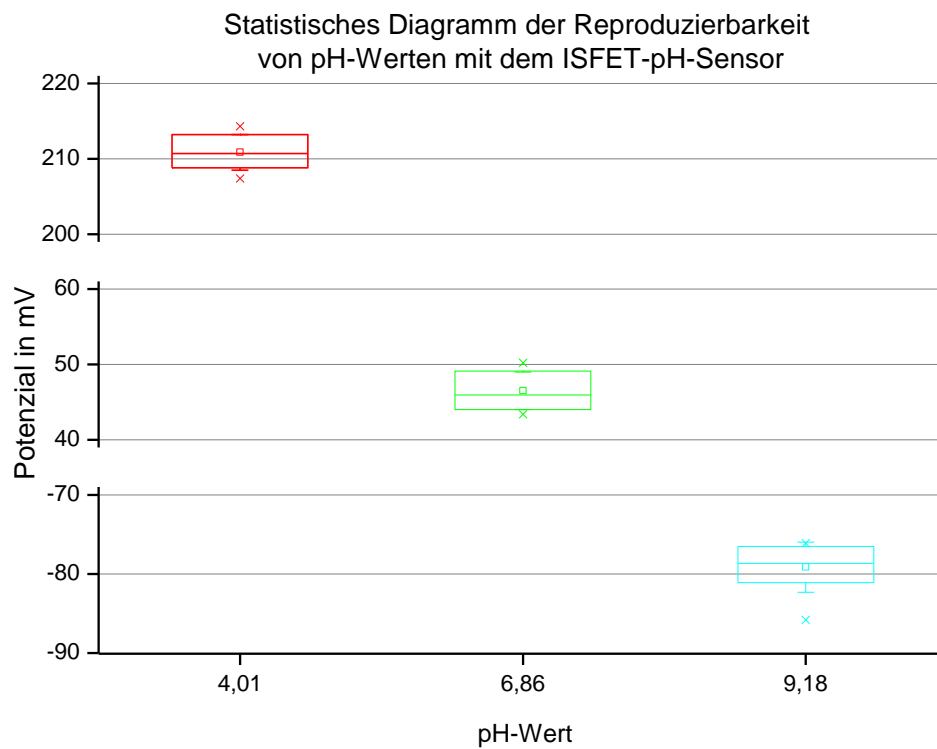


Abbildung 38: Box-Whisker-Plots nach $n = 10$ Kalibrierungen den ISFET-pH-Sensor für die pH-Werte 4,01, 6,86 und 9,18 [Quadrat = Median, Box = 1. und 3. Quartil, x = Maximum/Minimum, Whisker = Standardabweichung]

Tabelle 26: Masseanteile [%] verschiedener Ionen in normaler und angesäuerter Wassersuspension der drei Ackerböden (n.n. = nicht nachweisbar)

	Ackerboden 1		Ackerboden 2		Ackerboden 3	
	mit Wasser	mit Wasser und HCl	mit Wasser	mit Wasser und HCl	mit Wasser	mit Wasser und HCl
Fluorid	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02
Chlorid	0,31		0,20		0,31	
Nitrit	n.n.	n.n.	0,004	0,01	n.n.	n.n.
Nitrat	0,78	0,79	0,02	0,002	0,03	0,03
o-Phosphat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,02
Sulfat	0,27	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Lithium	n.n.	n.n.	n.n.	0,003	n.n.	n.n.
Natrium	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01
Ammonium	0,05	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02
Kalium	0,22	0,27	0,17	0,28	0,20	0,17
Calcium	0,47	2,30	0,13	3,64	0,14	1,38
Magnesium	0,05	0,25	0,02	0,16	0,02	0,16

Tabelle 27: Masseanteile [‰] verschiedener Ionen in normaler und angesäuerter Wassersuspension von zwei Bodenproben des Projektpartners (n.n. = nicht nachweisbar)

	8649-91		8599-648	
	mit Wasser	mit Wasser und HCl	mit Wasser	mit Wasser und HCl
Fluorid	0,01	0,03	0,01	0,02
Chlorid	1,41		0,15	
Nitrit	0,003	n.n.	n.n.	n.n.
Nitrat	0,03	0,02	0,04	0,05
o-Phosphat	n.n.	0,01	n.n.	0,01
Sulfat	0,02	0,01	0,01	0,03
Natrium	0,02	0,02	0,01	0,01
Ammonium	0,03	0,03	0,02	0,03
Kalium	0,96	0,37	0,11	0,13
Calcium	0,74	2,33	0,29	2,90
Magnesium	0,02	0,09	0,01	0,13

Tabelle 28: pH-Messung nach DIN mit der Glaselektrode und DIN-nahe pH-Messung mit der Antimonelektrode des Ackerbodens 1 (Potenzialbestimmung [mV] nach einer Minute)

	Glaselektrode			Antimonelektrode		
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂	H ₂ O	KCl	CaCl ₂
1	95,6	146,4	124,2	-274,7	-231,4	-243,8
2	96,9	150,2	125,9	-268,1	-233,4	-242,8
3	106,3	154,3	137,1	-254	-239,6	-234,5
4	103,6	152,7	132,5	-263,2	-235,5	-238,5
5	103,7	154,5	130,7	-265,7	-237,7	-240,7
6	111,5	155,2	130,7	-260,2	-237,8	-242,8
7	108,1	155,4	136,2	-264	-237	-238,2
8	112,5	154,6	133,6	-261,2	-237,9	-242
9	109	155,8	134,5	-266,4	-235,4	-244,1
10	112,5	155	133,7	-264,2	-236,6	-243,8

Tabelle 29: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 1

Sekunden	Antimonelektrode		
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂
0	5,62	4,79	5,06
5	5,64	4,84	5,09
10	5,64	4,86	5,10
15	5,64	4,87	5,10
20	5,65	4,88	5,10
25	5,64	4,88	5,11
30	5,65	4,89	5,11
35	5,65	4,89	5,11
40	5,65	4,89	5,11
45	5,65	4,89	5,11
50	5,65	4,89	5,11
55	5,65	4,90	5,11
60	5,65	4,89	5,11

Tabelle 30: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 2 (und Vergleich mit dem Messwert bei Minute 5)

Sekunden	Antimonelektrode		
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂
0	7,77	7,27	7,24
5	7,93	7,35	7,31
10	7,97	7,40	7,34
15	7,99	7,41	7,34
20	7,99	7,44	7,36
25	7,99	7,45	7,36
30	7,99	7,46	7,36
35	8,00	7,48	7,36
40	7,99	7,45	7,36
45	8,00	7,48	7,37
50	7,99	7,49	7,36
55	7,99	7,46	7,37
60	7,99	7,48	7,37
300	7,98	7,51	7,37

Tabelle 31: Aufschlüsselung der pH-Werte in der ersten Messminute einer ausgewählten DIN-nahen pH-Wert-Messung des Ackerbodens 3 (und Vergleich mit dem Messwert bei Minute 5)

Sekunden	Antimonelektrode		
	H ₂ O	KCl	CaCl ₂
0	5,26	4,58	4,65
5	5,38	4,59	4,68
10	5,40	4,62	4,68
15	5,42	4,62	4,69
20	5,43	4,62	4,70
25	5,43	4,63	4,70
30	5,43	4,63	4,70
35	5,43	4,64	4,70
40	5,43	4,64	4,70
45	5,43	4,62	4,71
50	5,43	4,63	4,70
55	5,43	4,63	4,71
60	5,43	4,62	4,71
300	5,42	4,63	4,72

Tabelle 32: pH-Messung des Ackerbodens 1 mit der Glaselektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung

Volumen- verhältnis	Glaselektrode											
	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
Sekunden												
0	5,90	5,55	5,50	5,14	4,79	4,69	4,62	4,55	5,12	5,17	4,97	4,94
5	5,95	5,49	5,49	5,15	4,79	4,69	4,62	4,55	5,13	5,04	4,97	4,94
10	5,93	5,50	5,49	5,15	4,79	4,69	4,62	4,54	5,16	5,01	4,97	4,94
15	5,91	5,50	5,45	5,15	4,78	4,69	4,62	4,54	5,14	5,01	4,97	4,94
20	5,91	5,50	5,42	5,15	4,78	4,69	4,61	4,54	5,14	5,01	4,97	4,94
25	5,91	5,49	5,41	5,15	4,78	4,69	4,61	4,54	5,14	5,01	4,97	4,94
30	5,91	5,50	5,40	5,15	4,77	4,69	4,61	4,54	5,14	5,01	4,97	4,94
35	5,91	5,50	5,39	5,15	4,77	4,69	4,61	4,54	5,14	5,01	4,97	4,94
40	5,91	5,50	5,39	5,15	4,77	4,69	4,61	4,54	5,14	5,01	4,97	4,94
45	5,91	5,50	5,38	5,15	4,77	4,69	4,62	4,54	5,14	5,01	4,97	4,94
50	5,92	5,50	5,39	5,15	4,77	4,69	4,61	4,54	5,14	5,02	4,97	4,94
55	5,92	5,50	5,38	5,15	4,77	4,69	4,61	4,54	5,14	5,02	4,98	4,94
60	5,92	5,51	5,39	5,15	4,77	4,69	4,61	4,54	5,14	5,02	4,98	4,95
600	5,85	5,63	5,40	5,18	4,76	4,70	4,61	4,55	5,15	5,11	5,01	4,97
1800	5,84	5,66	5,39	5,18	4,77	4,72	4,62	4,55	5,15	5,11	5,01	4,97

Tabelle 33: pH-Messung des Ackerbodens 1 mit der Antimonelektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung

Volumen- verhältnis	Antimonelektrode											
	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
Sekunden												
0	5,79	5,01	5,35	5,14	4,74	4,56	4,61	4,69	4,99	4,60	4,86	4,91
5	5,80	5,13	5,38	5,16	4,78	4,61	4,62	4,69	4,99	4,69	4,87	4,93
10	5,82	5,20	5,39	5,17	4,79	4,65	4,62	4,69	4,98	4,73	4,87	4,93
15	5,82	5,24	5,41	5,17	4,79	4,67	4,64	4,69	4,99	4,74	4,88	4,94
20	5,82	5,26	5,39	5,18	4,80	4,68	4,63	4,70	4,99	4,76	4,88	4,94
25	5,82	5,28	5,39	5,19	4,80	4,69	4,63	4,69	4,99	4,77	4,88	4,95
30	5,82	5,30	5,39	5,19	4,80	4,70	4,64	4,69	4,99	4,78	4,88	4,95
35	5,82	5,31	5,39	5,19	4,81	4,70	4,64	4,68	5,00	4,79	4,89	4,95
40	5,82	5,31	5,39	5,20	4,81	4,71	4,64	4,68	5,00	4,79	4,89	4,96
45	5,82	5,32	5,38	5,20	4,81	4,72	4,66	4,69	5,00	4,80	4,89	4,96
50	5,82	5,32	5,39	5,21	4,81	4,72	4,65	4,69	5,00	4,80	4,89	4,97
55	5,82	5,33	5,40	5,21	4,82	4,72	4,65	4,69	5,00	4,81	4,90	4,97
60	5,81	5,34	5,40	5,21	4,81	4,73	4,65	4,69	5,00	4,81	4,90	4,97
600	5,79	5,55	5,53	5,47	4,94	4,80	4,70	4,66	5,05	4,96	4,99	5,18
1800	5,82	5,62	5,55	5,60	5,03	4,84	4,74	4,69	5,09	5,00	5,09	5,30

Tabelle 34: Differenzen aus den pH-Werten für Ackerboden 1 aus Tabelle 32 und Tabelle 33 (für $t = 30$ s der farblich markierten 1:2 und 1:1 Suspensionen aus Tabelle 20) zwischen der Glaselektrode und den Mittelwerten der DIN-Messung, der Antimonelektrode und den Mittelwerten der DIN-nahen Messung und den Mittelwerten der DIN-Messung für die verschiedenen Extraktionslösungen aus Tabelle 15

	Glas - DIN	Antimon – DIN-nah	Antimon - DIN
1:2 Wasser	-0,02	-0,07	-0,03
1:2 KCl	0,04	-0,34	0,07
1:1 CaCl₂	0,02	-0,11	-0,01

Tabelle 35: pH-Messung des Ackerbodens 2 mit der Glaselektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung

Volumen- verhältnis	Glaselektrode											
	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
Sekunden												
0	8,77	7,99	8,08	7,92	6,39	5,59	6,26	6,56	6,19	6,39	6,68	6,88
5	8,43	8,11	8,08	7,93	6,50	5,98	6,45	6,75	6,60	6,70	7,07	7,31
10	8,47	8,17	8,08	7,93	6,59	6,19	6,58	6,83	6,82	6,89	7,25	7,41
15	8,49	8,16	8,08	7,92	6,67	6,34	6,68	6,87	6,97	7,03	7,35	7,45
20	8,50	8,17	8,07	7,92	6,75	6,46	6,76	6,89	7,09	7,13	7,41	7,47
25	8,51	8,17	8,07	7,92	6,81	6,55	6,82	6,90	7,18	7,20	7,45	7,47
30	8,51	8,16	8,07	7,92	6,87	6,63	6,88	6,91	7,25	7,26	7,46	7,48
35	8,51	8,17	8,07	7,92	6,93	6,69	6,92	6,91	7,31	7,31	7,48	7,48
40	8,51	8,16	8,06	7,92	6,99	6,75	6,96	6,92	7,36	7,34	7,49	7,48
45	8,51	8,17	8,07	7,92	7,04	6,81	6,99	6,92	7,40	7,37	7,50	7,49
50	8,51	8,15	8,07	7,92	7,09	6,85	7,01	6,91	7,43	7,40	7,50	7,49
55	8,51	8,15	8,06	7,91	7,13	6,90	7,03	6,91	7,45	7,42	7,50	7,49
60	8,49	8,16	8,07	7,92	7,17	6,94	7,04	6,92	7,47	7,43	7,51	7,49
600	8,43	8,10	8,02	7,85	7,75	7,35	7,11	6,89	7,61	7,56	7,50	7,47
1800	8,38	8,08	7,97	7,79	7,74	7,35	7,09	6,85	7,59	7,55	7,47	7,43

Tabelle 36: pH-Messung des Ackerbodens 2 mit der Antimonelektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung

Volumen- verhältnis	Antimonelektrode											
	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
Sekunden												
0	8,18	7,87	7,80	7,99	6,70	6,17	6,71	6,64	6,28	5,82	6,73	6,84
5	8,18	7,87	7,83	8,03	6,75	6,27	6,82	6,90	6,43	6,09	6,89	7,05
10	8,17	7,92	7,83	8,03	6,77	6,33	6,88	7,06	6,52	6,22	6,95	7,15
15	8,17	7,90	7,84	8,04	6,79	6,41	6,92	7,16	6,58	6,31	7,00	7,26
20	8,16	7,89	7,85	8,04	6,81	6,49	6,95	7,21	6,62	6,38	7,02	7,37
25	8,15	7,90	7,84	8,04	6,82	6,56	6,96	7,25	6,66	6,44	7,04	7,46
30	8,15	7,89	7,84	8,04	6,83	6,61	6,97	7,28	6,69	6,49	7,06	7,55
35	8,13	7,90	7,83	8,04	6,85	6,66	6,96	7,29	6,72	6,53	7,07	7,62
40	8,13	7,88	7,84	8,04	6,87	6,70	6,97	7,30	6,74	6,56	7,08	7,67
45	8,12	7,89	7,84	8,05	6,88	6,72	6,97	7,30	6,75	6,59	7,09	7,72
50	8,12	7,88	7,84	8,06	6,90	6,75	6,96	7,31	6,77	6,62	7,10	7,78
55	8,11	7,87	7,84	8,05	6,91	6,77	6,96	7,32	6,78	6,64	7,11	7,81
60	8,11	7,89	7,85	8,07	6,92	6,79	6,96	7,32	6,79	6,66	7,11	7,85
600	8,05	7,81	7,93	8,32	7,28	6,97	7,10	7,12	7,00	7,03	7,26	8,06
1800	8,09	7,83	8,15	8,41	7,39	7,04	7,24	7,18	7,11	7,15	7,41	7,98

Tabelle 37: Differenzen aus den pH-Werten für Ackerboden 2 aus Tabelle 35 und Tabelle 36 (für $t = 30$ s der farblich markierten 1:2 und 1:1 Suspensionen aus Tabelle 21) zwischen der Glaselektrode und den Mittelwerten der DIN-Messung, der Antimonelektrode und den Mittelwerten der DIN-nahen Messung und den Mittelwerten der DIN-Messung für die verschiedenen Extraktionslösungen aus Tabelle 18

	Glas - DIN	Antimon – DIN-nah	Antimon - DIN
1:1 Wasser	-0,28	-0,03	-0,16
1:1 CaCl₂	-0,04	0,19	0,03

Tabelle 38: pH-Messung des Ackerbodens 3 mit der Glaselektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung

Volumen- verhältnis	Glaselektrode											
	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
Sekunden												
0	6,31	6,26	5,42	5,22	4,33	4,26	4,19	4,12	4,67	4,53	4,51	4,47
5	6,29	5,66	5,42	5,21	4,32	4,26	4,18	4,12	4,63	4,52	4,51	4,48
10	6,26	5,52	5,43	5,20	4,32	4,25	4,18	4,11	4,61	4,52	4,51	4,48
15	6,25	5,46	5,44	5,20	4,32	4,25	4,18	4,11	4,60	4,52	4,51	4,49
20	6,24	5,43	5,44	5,20	4,31	4,25	4,18	4,11	4,60	4,52	4,51	4,49
25	6,22	5,42	5,43	5,20	4,31	4,25	4,18	4,11	4,60	4,52	4,52	4,49
30	6,21	5,41	5,44	5,20	4,31	4,25	4,18	4,11	4,59	4,52	4,52	4,49
35	6,20	5,41	5,43	5,20	4,31	4,25	4,18	4,11	4,59	4,52	4,52	4,50
40	6,19	5,42	5,44	5,20	4,31	4,25	4,18	4,11	4,59	4,52	4,52	4,50
45	6,19	5,43	5,44	5,20	4,31	4,25	4,18	4,11	4,59	4,52	4,52	4,50
50	6,19	5,43	5,44	5,20	4,31	4,25	4,18	4,11	4,59	4,52	4,52	4,50
55	6,18	5,44	5,43	5,20	4,31	4,25	4,19	4,11	4,59	4,53	4,52	4,50
60	6,18	5,44	5,43	5,20	4,31	4,25	4,19	4,11	4,59	4,53	4,52	4,51
600	6,04	5,63	5,42	5,26	4,32	4,27	4,20	4,11	4,62	4,59	4,56	4,53
1800	5,93	5,61	5,42	5,26	4,32	4,29	4,20	4,11	4,65	4,62	4,58	4,54

Tabelle 39: pH-Messung des Ackerbodens 3 mit der Antimonelektrode und einer Variation des Volumenverhältnisses von Boden zu Extraktionslösung

Volumen- verhältnis	Antimonelektrode											
	Wasser				KCl				CaCl ₂			
	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1	1:10	1:5	1:2	1:1
Sekunden												
0	6,08	5,27	5,38	5,29	4,33	4,23	4,36	4,27	4,54	4,38	4,45	4,52
5	6,11	5,18	5,41	5,30	4,36	4,23	4,38	4,28	4,53	4,39	4,45	4,53
10	6,10	5,19	5,42	5,28	4,39	4,25	4,39	4,29	4,53	4,39	4,46	4,54
15	6,09	5,20	5,43	5,29	4,41	4,28	4,39	4,30	4,52	4,39	4,46	4,55
20	6,09	5,22	5,44	5,29	4,44	4,30	4,40	4,29	4,52	4,40	4,46	4,56
25	6,09	5,23	5,45	5,29	4,46	4,32	4,41	4,29	4,52	4,40	4,46	4,56
30	6,07	5,25	5,45	5,29	4,46	4,33	4,42	4,30	4,52	4,41	4,47	4,56
35	6,07	5,26	5,45	5,29	4,48	4,34	4,43	4,30	4,52	4,41	4,47	4,56
40	6,07	5,27	5,45	5,29	4,48	4,35	4,44	4,30	4,52	4,41	4,47	4,57
45	6,06	5,29	5,45	5,29	4,49	4,36	4,44	4,30	4,52	4,41	4,48	4,57
50	6,06	5,29	5,45	5,30	4,49	4,37	4,45	4,31	4,52	4,42	4,48	4,58
55	6,06	5,31	5,45	5,30	4,51	4,38	4,45	4,30	4,52	4,42	4,48	4,58
60	6,06	5,31	5,45	5,30	4,53	4,38	4,46	4,30	4,52	4,42	4,48	4,59
600	6,00	5,58	5,47	5,53	4,64	4,59	4,47	4,27	4,57	4,52	4,58	4,77
1800	5,96	5,64	5,52	5,68	4,67	4,55	4,47	4,30	4,63	4,57	4,72	4,96

Tabelle 40: Differenzen aus den pH-Werten für Ackerboden 3 aus Tabelle 38 und Tabelle 39 (für $t = 30$ s der farblich markierten 1:2 und 1:1 Suspensionen aus Tabelle 22) zwischen der Glaselektrode und den Mittelwerten der DIN-Messung, der Antimonelektrode und den Mittelwerten der DIN-nahen Messung und den Mittelwerten der DIN-Messung für die verschiedenen Extraktionslösungen aus Tabelle 19

	Glas - DIN	Antimon – DIN-nah	Antimon - DIN
1:2 Wasser	-0,20	-0,19	-0,19
1:2 CaCl₂	-0,12	-0,26	-0,17
1:1 CaCl₂	-0,14	-0,17	-0,08

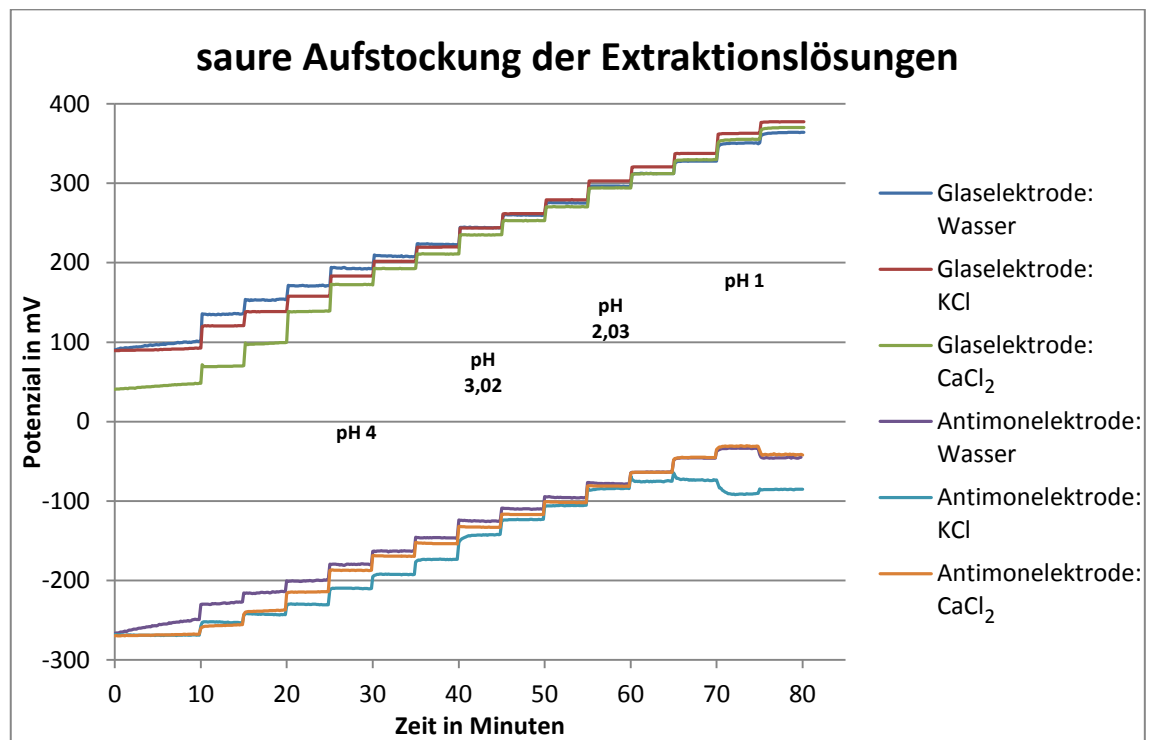


Abbildung 39: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Salzsäure in verschiedenen Extraktionslösungen

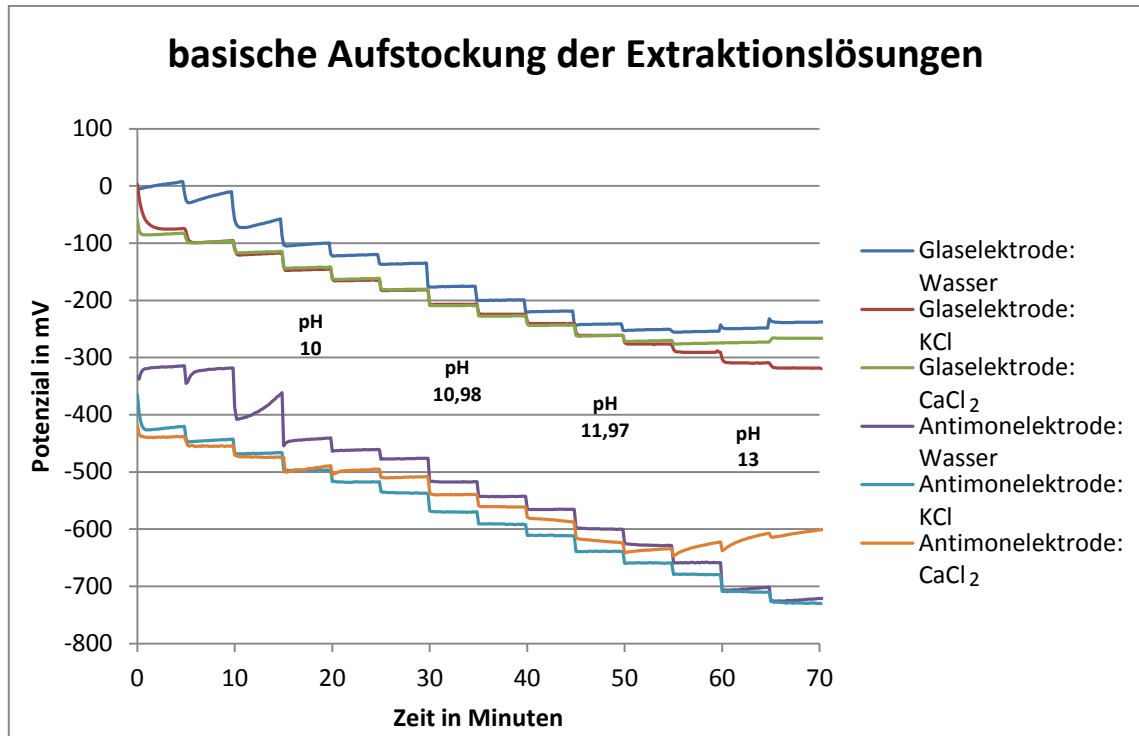


Abbildung 40: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Natriumhydroxid in verschiedenen Extraktionslösungen

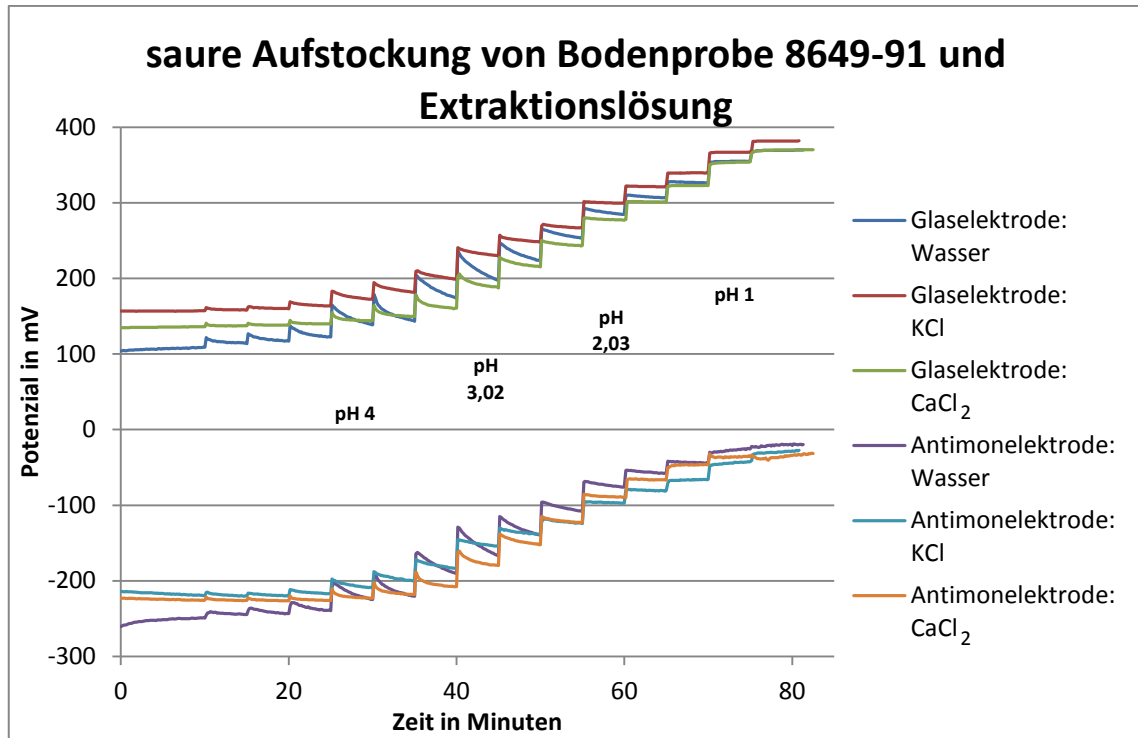


Abbildung 41: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Salzsäure in verschiedenen Bodensuspensionen mit Extraktionslösung (1:10)

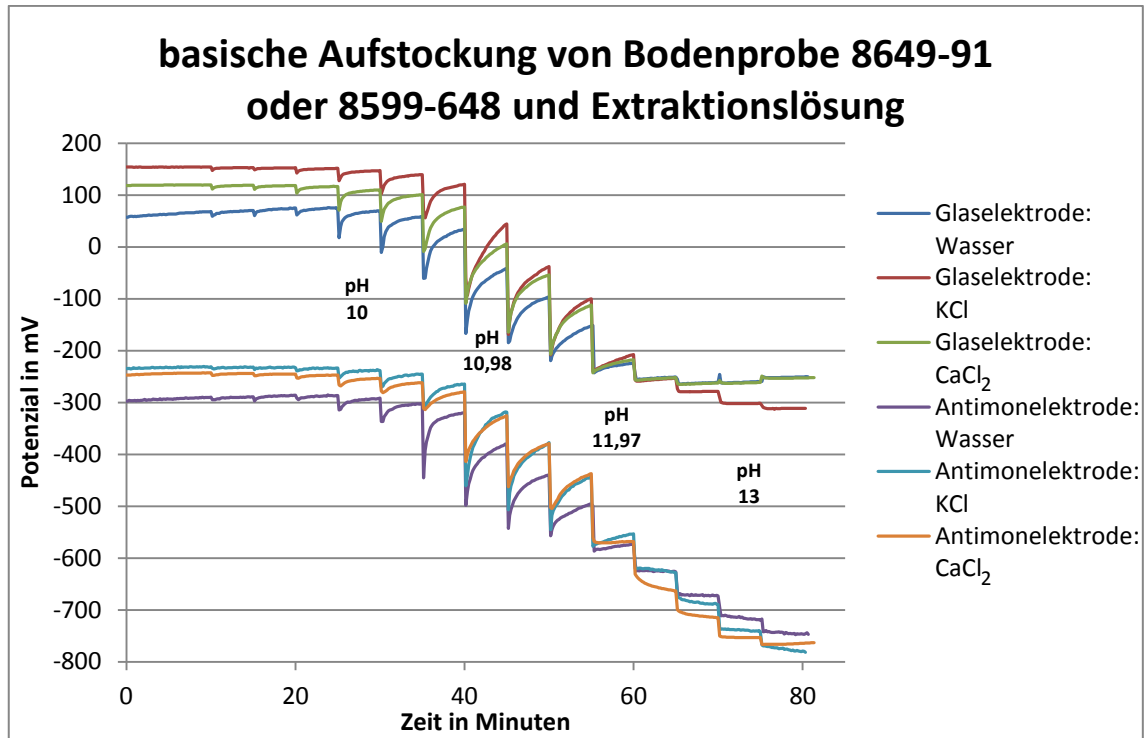


Abbildung 42: Einstellverhalten der Glas- und Antimonelektrode bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens mit Natriumhydroxid in verschiedenen Bodensuspensionen mit Extraktionslösung (1:10)

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 14.08.2014

Susanne Bause